(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO~03/080739~A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C09B 67/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02836

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. März 2003 (18.03.2003)

Deutsch

(25) Einreichungssprache:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

 102 12 769.7
 22. März 2002 (22.03.2002)
 DE

 102 12 770.0
 22. März 2002 (22.03.2002)
 DE

 102 17 476.8
 19. April 2002 (19.04.2002)
 DE

 102 17 478.4
 19. April 2002 (19.04.2002)
 DE

 103 09 406.7
 5. März 2003 (05.03.2003)
 DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH &

CO. DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Industriepark Höchst/Gebäude B 598, 65926 Frankfurt (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHHORN, Joachim [DE/DE]; Hortensienring 17, 65929 Frankfurt am Main (DE). RUSS, Werner [DE/DE]; Bad-Weilbach-Strasse 9, 65439 Flörsheim-Wicker (DE). MEIER, Stefan [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE). MROTZECK, Uwe [DE/DE]; Gundelhardstrasse 2, 65779 Kelkheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: DYE MIXTURES OF FIBER-REACTIVE AZO DYES, THEIR PRODUCTION AND USE
- (54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

$$D^{1} - N = N$$

$$O =$$

$$\begin{bmatrix} O & S & \\ MO & O \\ \\ MO & O \\ \end{bmatrix}_{b} \begin{bmatrix} R^{0} \\ NH \\ \\ NH \end{bmatrix}_{V}$$

$$\begin{bmatrix} O & S & \\ \\ \\ \\ O & OM \\ \\ \\ \end{bmatrix}_{f}$$

$$(IIII)$$

(57) Abstract: The invention relates to reactive dye mixtures that contain one of more dyes of the general formula (I), one or more dyes of the general formula (II) and optionally one of more dyes of the general formula (III), wherein D^{1} , D^{2} , D^{3} , D^{4} , D^{5} , R^{0} , R^{*} , R^{**} , T, b, f, v and M are defined as in claim 1. The dyes of general formulae (I)-(III) comprise at least one fiber-reactive group of the formula -SO₂-Z or - Z^{2} . The invention also relates to the production of these dyes and to their use for dyeing hydroxy- and/or carbonamide-containing fiber materials.



SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IIU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Reaktivfarbstoffmischungen, die einen oder mehrere Farbstoffe der angegebenen allgemeinen Formel (I), einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) und optional einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) enthalten, in welchen D¹. D², D³, D⁴, D⁵, R⁰, R*, R**, T, b, f, v und M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, wobei die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I)-(III) mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel -SO₂-Z oder -Z² enthalten, ihre Herstellung und ihre Verwendung zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

5

30

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Farbstoffmischung faserreaktiver Azofarbstoffe und deren Verwendung zum Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen-haltigen Material in schwarzen

Farbtönen sind beispielsweise aus den Dokumenten US 5,445,654, US 5,611,821, KR 94-2560, Sho 58-160362 und EP-A-0 870 807 bekannt. Diese besitzen jedoch gewisse anwendungstechnische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozeß, oder einen ungenügenden oder unegalen Farbaufbau auf

Baumwolle (ein guter Farbaufbau ergibt sich aus der Fähigkeit eines Farbstoffes, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern). Folge dieser Mängel können beispielsweise schlechte Reproduzierbarkeiten der erhältlichen Färbungen sein, was letztendlich

20 Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen bzw. Reaktivfarbstoffmischungen mit verbesserten Eigenschaften, wie hohe Substantivität bei gleichzeitig guter Auswaschbarkeit von nicht fixierten Anteilen. Sie müssen darüberhinaus auch gute färberische Ausbeuten aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen.

die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses beeinträchtigt.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffmischungen gefunden, die diese oben beschriebenen Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Die neuen Farbstoffmischungen zeichnen sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und leichte Auswaschbarkeit der nicht auf der Faser fixierten Anteile aus. Zudem weisen die Färbungen gute Allgemeinechtheiten, wie beispielsweise hohe Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheiten auf und zeigen eine geringe Tendenz zum Anfärben von Polyamid bei Baumwolle/Polyamid-Mischgewebe.

Die Erfindung betrifft somit Farbstoffmischungen, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^{1} - N = N$$

$$O = S$$

$$MO$$

$$O = S$$

einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

$$\begin{array}{c|c} D^{4} & OH \\ \hline O & \\ N=N \\ \hline MO & \\ O & \\ N & \\ N & \\ N & \\ N^{*} \\ N^{*} \\ \end{array}$$

10

5

und optional einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

(III)

15

enthalten, in welchen bedeuten:

 D^1 , D^2 , D^3 , D^4 und D^5 sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)

$$R^{\frac{1}{2}} = R^{\frac{1}{2}}$$

$$(1)$$

worin

5

10

15

20

25

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

 X^1 für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO $_2$ -Z steht, wobei

Z $-CH = CH_2$, $-CH_2CH_2Z^1$ oder Hydroxy bedeutet, worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbareGruppe ist oder

D¹, D², D³, D⁴ und D⁵ bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)

 \mathbb{R}^3

worin

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X² eine der Bedeutungen von X¹ hat; oder

D¹, D², D³ und D⁵ sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)

$$R^7 - N$$
 R^6
 R^5
 SO_3M

(3)

worin

5

10

15

20

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R¹ und R² haben;

 R^7 ist Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und

Z² ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)

worin

V Fluor oder Chlor bedeutet;

 $\mathsf{U}^1,\,\mathsf{U}^2$ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten

5

$$-N_{W-SO_2Z}^{R^8}$$
 $-N_{R^{10}}^{R^9}$ (8)

worin

W

 R^8 Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl, Sulfo- (C_1-C_6) -Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

 R^9 und R^{10} haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^8 , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel – $(CH_2)_j$ - wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ – $(CH_2)_2$ -E- $(CH_2)_2$ -, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR¹¹ mit R¹¹ = $(C_1$ - C_6)-Alkyl ist;

ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₆)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

 D^1 , D^2 , D^3 , D^4 und D^5 stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)

10

15

20

25

$$R^{12}$$
 N
 R^{13}
 R^{14}
 R^{14}
(9)

worin

R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

10

5

worin

 R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

15

A ist eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)

(11)

20

worin

 R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

A ist eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)

$$-(CR^{19}R^{20})_{k}$$
 (12)

5 worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und

 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und

10 X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat; und

R^o für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (13)

$$\begin{array}{c}
0\\
R^{21}
\end{array}$$
(13)

bedeutet, worin;

R²¹ (C₁-C₆)-Alkyl, Sulfo-(C₁-C₆)-Alkyl, Carboxy-(C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist; und

b, f, v unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; und

25 R*, R** unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (14)

30 sind;

15

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

T für Hydroxy oder $\mathrm{NH_2}$ steht, wobei für T gleich $\mathrm{NH_2}$ v für O steht und

5

20

25

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

worin R¹, R² und R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo

bedeuten und X¹ und X¹ für eine Gruppe der Formel – SO₂Z stehen, wobei Z

wie oben angegeben definiert ist und Farbstoffen der allgemeinen Formel (II),

worin R^{*}, R^{**} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten,
ausgenommen sind.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) – (III) enthalten mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel -SO₂-Z oder -Z².

In den obigen allgemeinen Formeln sowie in den nachfolgenden allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

Für Substituenten R stehende (C_1 - C_4)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe. Eine für R^8 bis R^{10} , R^{12} oder R^{21} stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen aus der Reihe (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituierte Phenylgruppe.

Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

5

25

30

Alkalisch eliminierbare Substituenten Z¹, die in ß-Stellung der Ethylgruppe von Z
stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen
organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter
Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen
Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy,
Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure
Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und
Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso
Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie
Dimethylamino und Diethylamino.

20 Z ist bevorzugt Vinyl, β-Chlorethyl und insbesondere bevorzugt β-Sulfatoethyl.

Die Gruppen "Sulfo", "Carboxy", "Thiosulfato", "Phosphato", und "Sulfato" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO₃M,

Thiosulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -S-SO₃M,
Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM,
Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO₃M₂ und
Sulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OSO₃M, jeweils mit
M der obengenannten Bedeutung.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen -SO₂Z besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen -SO₂Z zum einen Vinylsulfonylgruppen und

zum anderen Gruppen -CH₂CH₂Z¹, bevorzugt β-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) teilweise Vinylsulfonylgruppen, so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

5

Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

- Die Reste R* und R** in der allgemeinen Formel (II) bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel (14), wobei Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (14) besonders bevorzugt sind.
 Die Reste R¹ und R² sind bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylgruppen, (C₁-C₄)-Alkoxygruppen, Sulfo oder Carboxy und besonders bevorzugt Wasserstoff,
 Methyl, Methoxy oder Sulfo.
- Die Reste R³ bis R⁶ und R¹² bis R²⁰ sind bevorzugt Wasserstoff, R³ bis R⁶, R¹⁷ und R¹⁸ sind außerdem bevorzugt Sulfo.

 Die Reste R⁷ bis R¹⁰ sind bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R⁷ und R⁸ sind
- bevorzugt auch Phenyl und R⁹ und R¹⁰ sind bevorzugt 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-20 Sulfophenyl oder R⁹ und R¹⁰ bilden ein cyclisches Ringsystem, das bevorzugt der Formel –(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- entspricht.
 - Beispiele für Gruppen D^1 bis D^5 der allgemeinen Formel (1) und (2) sind 2-(\mathbb{S} -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(\mathbb{S} -Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(\mathbb{S} -
- Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Carboxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Ethoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Oder 3- Oder 4-(ß-Thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Denyl, 2-Denyl,
 - sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-(ß-Thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyl-phenyl, 2-

Chlor-4-(ß-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(ß-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-(ß-Acetoxyethylsulfonyl)-phenyl, 6- oder 8-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl, 6- (ß-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-yl, hiervon bevorzugt sind 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5- (ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, oder D¹ bis D⁵ entsprechen einer Gruppe der allgemeinen Formeln (3) oder (9), wobei R⁵ bis R¹ und R¹² bis R¹⁴ die oben beschriebenen bevorzugten
Bedeutungen besitzen.

Im Falle, daß D^1 bis D^5 für eine Gruppe der allgemeinen Formel (1) und X^1 für – SO_2Z stehen, steht die SO_2Z -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Diazogruppe und im Falle, daß D^1 bis D^5 für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in ß-Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

15

20

Im Falle, daß A für Phenylen und X^3 für $-SO_2Z$ stehen, steht die SO_2Z -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel (9) steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in $\[mathbb{B}$ -Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

Beispiele für für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,5-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,5-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2-Ethoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,8-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt

genannten Alkylengruppen der Rest R¹² bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

5

- W ist bevorzugt 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen.
- 10 Beispiele für die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) sind unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, 3-Sulfophenoxy, 4-Sulfophenoxy, Methylmercapto, Cyanamido, Amino, Methylamino, Ethylamino, Morpholino, Piperidino, Phenylamino, Methylphenylamino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-
- Sulfophenylamino, 2,4-Disulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-Sulfoethylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, Pyridino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino,
- N-Ethyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Carboxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino), 2-Chlor-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-sulfatoethylsulfonyl
- sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2,5-Dimethoxy-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino), N-Ethyl-3-(vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(vinylsulfonyl)-phenylamino, 6-(2-
- 30 Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-ylamino, 3-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl

sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Phenyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-propylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-propyl)-amino.

- 10 Bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 4-(2-
- Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino), 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-

sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)amino.

Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino), N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino.

30

5

Beispiele für die Gruppe Z² sind 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-

pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen Beispielen für Q¹ und Q² oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (6).

- Bevorzugt bedeutet Z² 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².
- Besonders bevorzugt steht Z² für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen besonders bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².

In Formel (III) steht T bevorzugt für Hydroxy oder Amino, in α-Position an den

Naphthalinkern gebunden, wobei Hydroxy besonders bevorzugt ist.

b und v stehen bevorzugt für 1 und f für 0.

R⁰ steht besonders bevorzugt für Acetyl, 2,4-Dichlor-1,3,5-triazin-6-yl oder 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten Bisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 30 bis 95 Gew-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew-% und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) und (III) unabhängig voneinander jeweils in einer Menge von 1 bis 70 Gew-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew-%.

25

Optional können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen außerdem einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) bis (18) in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, enthalten,

$$MO_3S$$
 NH_2
 $N=N$
 NH_2
 NH_2
 $N=N$
 $N=N$

(15)

wobei D², D³, M, R* und R** die oben genannten Bedeutungen haben.

5

15

20

Bevorzugt stehen D² und D³ unabhängig voneinander für 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(vinylsulfonyl)-phenyl oder 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können gegebenenfalls noch einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe mit beispielsweise den nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (Ga) – (Gf) als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponenten enthalten

 R^{39} H Z^3

$$(SO_3M)_n$$
 (Gf)

worin

5

15

D⁶, D⁷, D⁸, D⁹, D¹⁰ eine der Bedeutungen von D¹, D², D³, D⁴ oder D⁵ besitzen, wobei D⁶, wenn R³¹ nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht, sowie D⁷ oder D⁸ und D¹⁰ mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel – SO₂Z oder Z² enthalten;

R³¹ Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4-1) oder (5-1) steht,

worin

V¹ Fluor oder Chlor bedeutet;

U¹¹, U²¹ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und
Q¹¹, Q²¹ unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy,
(C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine

Gruppe der allgemeinen Formel (7-1) oder (8-1) bedeuten

15 worin

10

20

25

 R^{81} Wasserstoff oder (C_1 - C_6)-Alkyl, Sulfo-(C_1 - C_6)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

 R^{91} und R^{100} haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^{81} , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel – $(CH_2)_{j^-}$ wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ – $(CH_2)_2$ -E- $(CH_2)_2$ -, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR¹¹ mit R¹¹ = (C_1-C_6) -Alkyl ist;

W¹ ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy,

Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C_1-C_4) -Alkylen-Arylen oder (C_2-C_6) -Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

10

5

Z die obengenannte Bedeutung hat, und

R³² Wasserstoff oder Sulfomethyl ist,

 R^{33} Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C_1 - bis C_4 -Alkyl ist,

R³⁴ Wasserstoff oder Methyl ist,

R³⁵ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

15 R³⁶ Methyl, Ethyl oder ß-Sulfoethyl ist,

 R^{37} Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C_1 - bis C_4 -Alkyl ist,

R³⁸ Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

R³⁹ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

m 0 oder 1 ist,

20 n 1, 2 oder 3 ist,

Z³ eine der Bedeutungen von Z² hat, und

M und Z eine der oben genannten Bedeutungen haben, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

25

worin R^1 , R^2 und $R^{1'}$, $R^{2'}$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X^1 und $X^{1'}$ für eine Gruppe der Formel – SO_2Z stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist, Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R^* , R^{**} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl bedeuten und Farbstoffen der allgemeinen Formel (Gb), worin R^{32} für Wasserstoff steht, ausgenommen sind.

5

10

Bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2 Farbstoffe der angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^1 - N = N$$

$$O = N - D^2$$

$$MO O O O O$$
(I)

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

$$\begin{array}{c|c}
D^{4} & OH \\
O & S \\
MO & N \\
O & N \\
N \\
D^{3}
\end{array}$$
(III)

20 und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III-a)

in welchen D¹, D², D³, D⁴, D⁵, R^o, R*, R**, f und M die oben genannten Bedeutungen haben.

Weiterhin sind bevorzugte Farbstoffmischungen solche, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^{1} - N = N$$

$$O = N$$

$$MO O O O$$

$$O O O$$

10

5

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-b)

15

enthalten, worin

 R^{21b} , R^{22b} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1 - C_4)-Alkyl bedeuten, D^1 , D^2 , D^3 , D^4 und M die oben genannten Bedeutungen haben, wobei in der allgemeinen Formel (I) die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-a)

(II-b)

ausgenommen sind, worin R1, R2 und R1', R2' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X1 und X1 für eine Gruppe der Formel -SO₂Z stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist.

Weiterhin enthalten bevorzugte Mischungen einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)

$$D^{1} - N = N$$

$$O = N$$

$$MO O$$

$$O O$$

$$O O$$

$$O O$$

$$O O$$

$$O O$$

10

20

5

worin D¹. D² und M die oben genannten Bedeutungen haben und einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II)

worin D³, D⁴, R*, R** und M die oben genannten Bedeutungen haben, 15 sowie einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf).

Weitere bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^1 - N = N$$
 $O = N - D^2$
 $O = N - D^2$

(l)

PCT/EP03/02836

5 und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-a)

10

worin

D¹, D², D³, D⁴, R* und M die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt stehen D¹, D², D³ und D⁴ unabhängig voneinander für 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(vinylsulfonyl)-phenyl oder 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl.

20

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Reaktivfarbstoffmischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b)

$$ZO_2S$$
 R^{103}
 OH
 NH_2
 R^{102}
 R^{102}

und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

enthalten, wobei, für den Fall, dass R* Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl bedeutet,

5

10

15

20

in der allgemeinen Formel (I-b) R^{101} und R^{102} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R^{103} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R^{104} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, oder R^{103} und R^{104} stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R^{101} für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R^{102} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, des weiteren stehen in der allgemeinen Formel (I-b) R^{101} bis R^{104} bevorzugt unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy oder Halogen. In Formel (II-c) stehen R^{105} bis R^{108} unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen, R^* hat eine der oben angegebenen Bedeutungen und Z steht in Formel (I-b) und (II-c) für Vinyl oder R-Sulfatoethyl .

Außerdem sind bevorzugte Farbstoffmischungen solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

5

mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

10 und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (III-b)

enthalten, worin M, Z, R* und R⁰ wie oben angegeben, definiert sind und R¹⁰¹ bis R¹¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen enthalten einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-b),

5

einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II-d)

10 und einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III-b)

In den allgemeinen Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) haben M und Z die obengenannten Bedeutungen.

In den allgemeinen Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) stehen R¹⁰¹ bis R¹¹⁰ unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen und Z für Vinyl oder ß-Sulfatoethyl, ganz besonders bevorzugt sind in den Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) R¹⁰¹ bis R¹¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo und Z Vinyl oder ß-Sulfatoethyl. In der allgemeinen Formel (III-b) hat R⁰ eine der obengenannten Bedeutungen.

Weitere bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten mindestens einen Farbstoff

der allgemeinen Formel (I-b),

15 mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c),

5

mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (III-c)

und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf), worin M, Z, R*, T und f wie oben angegeben, definiert sind, R¹⁰¹ bis R¹⁰⁸ und R²⁰¹ und R²⁰² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen und D⁶ bis D¹⁰, R³¹ bis R³⁹, m, n und Z³ wie oben angegeben definiert sind.

10

15

20

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, außerdem Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen; falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

25

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der

obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen ist die Farbstoffmischung zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die enthaltene Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

5

10

15

20

25

30

Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%., wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sind zahlreich in der Literatur beschrieben und beispielsweise aus der U.S.-Patentschrift 2 657 205 und aus der japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Sho-58-160 362 sowie aus der U.S.-Patentschrift 4 257 770 und der dort genannten Literatur bekannt und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) sind in DE 196 00 765 A1 beschrieben. Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) sind ebenfalls zahlreich beschrieben und über Standardsynthesemethoden zugänglich. Farbstoffe der allgemeinen Formeln (15) bis (18) werden teilweise während der Synthese von Farbstoffen der allgemeinen Formeln (I) und (II) gebildet und sind ebenfalls über Standardsynthesemethoden zugänglich. Farbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (16) werden üblicherweise als Nuancierkomponenten eingesetzt. Farbstoffe der Formel (Ga)-(Gf) sind literaturbekannt und nach Standardverfahren zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich in an und für sich üblicher Verfahrensweise herstellen, wie durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe, sei es in Form von deren Farbstoffpulvern oder -granulaten oder deren Syntheselösungen oder von wäßrigen Lösungen der Einzelfarbstoffe generell, welche noch übliche Hilfsmittel enthalten können oder durch dem

Fachmann geläufige Diazotierung und Kupplung geeigneter Mischungen von Diazo- und Kupplungskomponenten in den gewünschten Mengenverhältnissen.

Beispielsweise kann, wenn die Diazokomponenten mit den Gruppen D^1 , D^4 und D^5 gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen ($D^1 = D^4 = D^5$), ein Amin der allgemeinen Formel (19)

$$D^1 - NH_2$$
 (19),

worin D¹ wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15), einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (17) und einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20)

$$\begin{bmatrix} O & S \\ MO & O \\ D & O \end{bmatrix}_{b} \begin{bmatrix} R^{0} \\ NH \\ O & OM \\ O & OM \end{bmatrix}_{f}$$

$$(20)$$

15

5

10

worin T, R⁰, M, b, f und v wie oben angegeben definiert sind, umgesetzt werden.

Für den Fall, daß die Gruppen D^2 und D^3 sowie D^1 , D^4 und D^5 gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen ($D^2 = D^3$ und $D^1 = D^4 = D^5$), kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung hergestellt werden, indem man ein Amin der allgemeinen Formel (21),

$$D^2 - NH_2$$
 (21),

worin D² wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22) und (23)

20

$$MO_3S$$
 OH
 NH_2
 OH
 MO_3S
 OH
 MO_3

worin M, R* und R** wie oben angegeben definiert sind, bei einem pH-Wert unterhalb von 3 in erster Stufe kuppelt, die erhaltene Reaktionsmischung mit einer weiteren Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) versetzt und anschließend ein Amin der allgemeinen Formel (19) diazotiert und mit der erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt.

10

15

20

25

5

Alternativ kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung für den Fall, daß die Gruppen D^1 bis D^5 gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen ($D^1 = D^2 = D^3 = D^4 = D^5$), hergestellt werden, indem man ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung mit festgelegtem Verhältnis der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (20), (22) und (23) zuerst bei einem pH-Wert unterhalb von 3 in erster Stufe zu einer Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt, und daran anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweitkupplung zur Mischung der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) durchführt.

Weise durch Aussalzen beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen isoliert.

Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), (II) und (III) anfallenden Lösungen, ggf. nach Zusatz einer Puffersubstanz und ggf. nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparationen der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung wird in an und für sich bekannter

Farbstoffmischungen die neben ß-Chloroethylsulfonyl oder ß-Thiosulfatoethylsulfonyl oder ß-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen auch Vinylsulfonylgruppen als reaktive Reste haben, können nicht nur ausgehend von entsprechend substituierten Vinylsulfonyl-Anilinen oder Naphthylaminen synthetisiert werden, sondern auch durch Umsetzung einer Farbstoffmischung, worin Z für ß-Chloroethyl, ß-Thiosulfatoethyl, oder ß-Sulfatoethyl steht, mit einer für den gewünschten Anteil erforderlichen Menge an Alkali und Überführung der genannten ß-substituierten Ethylsulfonylgruppen in Vinylsulfonylgruppen erhalten werden. Diese Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise.

5

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Aufkonzentrieren oder Verdünnen, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung oder deren Einzelkomponenten (Farbstoffe) einzeln zusammen als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in EP-A-0 538 785 und EP-A-0 692 559 beschrieben sind.

10

5

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

15

20

25

30

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1:5 bis 1:100, bevorzugt 1:6 bis 1:30, unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen soweit erforderlich, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesondere 45 bis 65°C und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können

dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

10

15

20

25

30

5

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200℃. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen
Farbstoffmischungen auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind
beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls
Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen,

die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisilicate. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus Natronlauge und Wasserglas.

10

15

20

25

30

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färbe- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke aus, die teilweise auch in Gegenwart keiner oder nur sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen erreicht werden kann. In diesen speziellen Fällen benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz. Eine geringe Farbtiefe bezeichnet hierbei den Einsatz von 2 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 2 bis 4 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und eine große Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 4 bis 10-Gew.- % Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen klare Nuancen; insbesondere weisen die Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechtheit und insbesondere gute Naßechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und saure sowie alkalische Schweißechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit auf. Weiterhin zeigen die Cellulosefärbungen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht

fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit leicht auswaschen lassen.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch läßt sich filzfrei oder 5 filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt 10 hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie 15 beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So wird beispielsweise die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad 20 mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen der erfindungsgemäßen 25 Farbstoffmischungen und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin

30

bewegt, das Färhebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen ist sehr hoch.

10

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern auf den genannten Materialien, bevorzugt Fasermaterialien, marineblaue bis tiefschwarze Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der Natriumsalze geschrieben, da sie im allgemeinen in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Beispiel 1

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1)

in 75%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1)

$$NaO_3SO$$
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO

in 70%-igem Anteil enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1)

in 75%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

5

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

Beispiel 2

5

75 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2)

in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 80%-igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

15

20

10

Beispiel 3

580 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1400 Teilen Eiswasser und 371 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 357 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 210 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 67 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 48 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 32 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei

pH 5,5 - 6 und 45°C hergestellt wurde, und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einer Mischung von zwei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man zu dieser Mischung 76 Teile 7-Acetylamino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure zu und stellt unterhalb 25°C nit Natriumcarbonat pH 5,5 – 6,5 ein. Die nach beendeter zweiter

10 Kupplungsreaktion entstandene 65 : 20 : 15 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-1), (II-1) und (III-2) wird durch Sprühtrocknung isoliert.

$$NaO_3SO$$
 NaO_3SO
 NaO_3S
 NaO_3S
 NaO_3S
 NaO_3S
 NaO_3S

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw.

15 Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen
Tönen.

Beispiel 4

5

515 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1200 Teilen Eiswasser und 330 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 318 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 210 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

5

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch 76 Teile 6-10 Acetylamino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure sowie eine wässrige Lösung von 143 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2),

die durch Diazotierung von 65 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)benzolsulfonsäure mit 31,5 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem

Medium und anschließender Kupplung auf 60 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5,5 – 6,5 eingestellt
und die nach beendeter Kupplungsreaktion entstandene 65 : 20 : 15 - Mischung
der drei Farbstoffe (I-1), (II-2) und (III-3) durch Eindampfen im Vakuum bzw.

durch Sprühtrocknung isoliert.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

5

Beispiel 5

a) 230 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 550 Teilen Eiswasser und 148 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 142 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 187 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 64 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die wie in Beispiel 3 angegeben, hergestellt wurden, und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu eine Mischung der zwei
15 Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten. Nach beendeter erster Kupplungsreaktion werden zu dieser Mischung 120 Teile eines Kupplers der Formel (20-1) zugesetzt.

20

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 316 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 950 Teilen Eiswasser und 183 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 177 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Kuppler-Mischung aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5,5 – 6,5 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 60 : 20 : 20 - Mischung der drei Farbstoffe (I-2), (II-3) und (III-4) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 6

5.

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 850 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 83 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die wie in Beispiel 3 angegeben, hergestellt wurden, und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1200 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger
- Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 250 Teilen eines orangefarbenen Farbstoffs der Formel (III-5) versetzt. Die so entstandene 67: 17: 16 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-3), (II-4) und (III-5) kann durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert werden.

Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 7

10

20 50 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-4)

in 70%-igem Anteil enthält, 25 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 75%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2) in ebenfalls 75%-igem Anteil enthält und 5 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 80%-igem Anteil enthält werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt und mit Phosphatpuffer gepuffert. Durch Eindampfen dieser Lösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

15 Beispiel 8

5

10

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-5)

in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den 20 scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-5)

in 75%-igem Anteil enthält und 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Azofarbstoff der Formel (III-6)

5

10

in 65%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben, miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 9

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

15

in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1) in 75%-igem Anteil

enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen sowie mit gegenüber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen.

10

15

Beispiel 10

Eine in Anlehnung zur in Beispiel 4 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 680 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 150 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-6) wird mit 170 Teilen des orangefarbenen Disazofarbstoffs der Formel (III-7) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiele 11 bis 448

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) – (III), die jeweils in Form der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, graue bis tiefschwarze Färbungen.

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1 oder 2

						₁			48					
Verhältnis	(11):(111)	65:20:15	68:20:12	67:20:13	65:21:14	65 : 22 : 13	64:18:18	65:15:20	65 : 17 : 18	67:20:13	65:20:15	65:17:18	66:20:14	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-4)	(9-111)	(III-2)	(III-4)	(9-111)	(III-7)	(III-1)	(III-2)	(III-3)	(III-4)	(9-111)	(111-7)	(111-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(-1)	(-1)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	eN ₂ CS H H H H H H H H H H H H H H H H H H H
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(I-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		17	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23

				49	
Verhältnis	(1):(11):(111)	70 : 20 : 10	70 : 18 : 12	68:22:10	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)		Nao ₂ so, OH OH OS ON OS	(III-2)	Scoons Nancys Nancys Nancys	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		THO STORY	AN COSCORN OSCORN OS	HO, 200, OH, OH, OH, OH, OH, OH, OH, OH, OH, OH	Nao ₂ Os ₂ Os ₄ Na ₁ Na ₂
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-1)	(I-2)	(I-2)	(I-2)
Beispiel		24	25	26	27

			50		
Verhältnis	(11):(11):(11)	68:20:12	68:18:14	60:22:18	72:18:10
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	NaO ₃ SO ₃ Na OH F NaO ₃ SO ₃ Na OH NaO	Nao ₂ so Oscon Nao ₂ so Nao2so Nao ₂ so Nao2so N	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nao,50 Nao,50 Nao,50 Nao,50 Nao,50 Nao,50	Mangao H, C Mangao Mang	Pho eN ₂ OS (61-11)	EN ₆ OS ₂ OEN OS ₂ OEN
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	_	28	29	O _m	150

		51		
Verhältnis	70:15:15	70:20:10	67:22:11	68:18:14
Farbstoff nach Formel (III)	(III-4)	(III-7)	(111-5)	(-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	Nao ₂ So ₂ Na OH Nao ₂ So ₂ Na OH	Nao_SO H, C H Nao_SO Nao_SO Na Na Nao_SO Na Na Nao_SO Na Na Nao_SO Na Nao_SO Na	Nao _s oan Nao _s oan Nao _s oan Nao _s oan Nao _s oan	New Scoen (81-III)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-1)	(1-1)	(1-2)
Beispiel	32	33	34	35

				52	
Verhältnis	(11):(11):(11)	66 : 22 : 12	67 : 22 : 11	65:20:15	66:18:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(III-4)	H ₂ C SC ₃ Na OH NaO ₃ SO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Mao, so, so, so, so, so, so, so, so, so, s	NaO ₂ SO NaO2	NaO ₂ SO NaO ₂	F NBO _S SO _M NA OH NBO _S SO _M NA SO _S
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(-1)	(I-2)	(-1)	(1-1)
Beispiel		9၉	37	8 8	თ ო

				53	
Verhältnis	(1):(11):(111)	67 : 22 : 11	65 : 22 : 13	68 : 20 : 12	65 : 20 : 15
Farbstoff nach Formel (III)		(-1)	Nac ₃ SO OH F P Nac ₃ SO Nac ₃ SO Nac ₃ SO Nac ₃ SO (III-13)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		SSON NAOSONA N	Nao ₅ on Nao ₅ on	ZH 25	NaO, SO NAO, S
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		40	14	42	84

				54	
Verhältnis	(1):(11):(111)	70 : 20 : 10	67 : 20 : 13	69:20:11	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-5)	(III-4)	(III-1)	(III-10)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		NaO ₃ SO NaO	Neo ₃ SO	NaO ₃ SO NaO	H SO ₃ Na OH NaO ₃ SO
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		44	45	46	47

			55	
Verhältnis (I):(II):(III)	65:18:17	67 : 22 : 11	68:21:11	68:20:12
Farbstoff nach Formel (III)	(III-11)	(8-)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	SO NACAN NAC	N=0-500 N N=N-1 N N N N N N N N N N N N N N N N N N	OSOSON HAM NOSOSON ON NOSOSON	Na0.500 OH, OH
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	88	49	20	1. 1.

		56	
Verhäftnis (I):(II):(III)	70 : 18 : 12	70 : 15 : 15	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)	(-1)	(III-1)	(III-12)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	NeO, SO NeO, NeO, SO NeO, NeO, SO Ne	CC COAM NAO, SO, MA NAO, SO, M	HN N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	52	23	54

		57	
Verhältnis (I):(II):(III)	64:18:18	75:10:15	70:15:15
Farbstoff nach Formel (III)	(III-11)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	NANA NANA OH NAO,50 NA NAO,50 N	HN Nao,so Na Nao,so Nao	HO NaO ₃ SO ₃ Na (IL-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-1)
Beispiel	55	56	57

			58		
Verhältnis	(1):(11):(111)	65 : 23 : 12	64:24:12	65:20:15	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)		(III-10)	(8-111)	(III-1)	(111-1)
Farbstoff nach alig. Formel (II)		HONGS HOSEONA OF SOUNA OF SOUN	OBCOEN NOSCOEN	Nao ₃ S Nao ₃	EN _E OS HO NA _O S _C OEN (21-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(I-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		28	50	09	

				59		
Verhältnis	(1):(11):(111)	60:20:20	65:22:13	65:20:15	69:20:11	65:18:17
Farbstoff nach Formel (III)		(III-6)	(111-7)	Nao ₂ So OH Nao ₃ So Naoa Nao ₃ So Naoa	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nao ₃ S Ninh ₂ Ninh ₂ Ninh ₂ Ninh ₂ Ninh ₃ Ninh ₃ Ninh ₃ Ninh ₄ So ₃ Na	F NaO ₂ S A H SO ₃ Na SO ₃ Na SO ₃ Na SO ₃ Na	HN Nao, SO, Na OH	Nao ₂ o ₂ Na OH OS ₂ O ₃ Na OH OS ₂ O ₃ Na OH OS ₂ O ₃ Na NC N N	(II-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-2)
Beispiel		62	ဗ	64	92	99

										6			₁							
Verhältnis	(11):(11)	65:20:15	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(III-7)	(III-13)	(III-1)	(III-4)	(111-10)	(III-1)	(9-111)	(111-1)	(III-2)	(111-1)	(111-1)	(2-111)	(III-14)	(III-5)	(8-111)	(111-7)	(8-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(2-11)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(11-48)	(11-1)	(-2)	(1-5)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(I-3)	(I-3)	(I-3)	(1-3)	(1-3)	(-3)
Beispiel		67	89	69	70	7.1	72	73	74	75	9/	77	78	79	80	81	82	83	84	85

	***	<i>)</i> 03/0)8073	9						6	1							C 1/E	FU3/()2836
Verhältnis	(111):(11)	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60 : 25 : 15	64:20:16	65:18:17	63:21:16	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(-1)	(III-1)	(2-111)	(III-14)	(111-5)	(8-111)	(-1)	(8-111)	(111-1)	(III-4)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-26)	(II-34)	(11-36)	(11-37)	(11-44)	(11-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(11-7)	(6-II)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(II-34)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(E-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)
Beispiel		86	87	88	68	06	91	92	93	94	95	96	97	98	66	100	101	102	103	104

										6	2									
Verhältnis	(1):(11):(111)	72:18:10	70 : 20 : 10	59:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10
Farbstoff nach Formel (III)		(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(2-111)	(III-14)	(111-5)	(111-8)	(2-111)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(9-1)	(-5)	(-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(I-5)	(9-1)
Beispiel		105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123

										, o.	,									
Verhältnis	(11):(11)	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	65:22:13	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	66:21:13
Farbstoff nach Formel (III)		(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(11-11)	(III-14)	(9-111)	(III-1)	(111-8)	(-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-5)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-44)	(11-45)	(;1-46)	(11-48)	(II-1)	(II-2)	(2-11)	(9-11)	(1 -7)	(6-11)	(II-12)	(II-16)	(II-22)	(11-24)	(11-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(11-40)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-5)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-6)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-6)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)
Beispiel		124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142

				r				-		64										
Verhältnis	(11):(11):(11)	65:18:17	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	65:20:15	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	62:22:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(8-111)	(III-14)	(111-5)	(111-8)	(2-111)	(111-8)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-12)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-41)	(II-44)	(11-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(II-42)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(2-1)	(1-7)	(1-7)	(2-1)	(1-7)	(1-7)	(1-1)	(1-7)	(1-7)	(2-1)	(2-1)	(2-1)	(1-7)	(1-7)
Beispiel		143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161

								65		 		1					
Verhältnis	(11):(11)	69:20:11	60:25:15	60 : 25 : 15	64:20:16	65 : 18 : 17	65:20:15	66:20:14	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(111-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(111-4)	(111-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-44)	(II-45)	(11-45)	(11-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(2-11)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(11-34)	(II-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-7)	(1-1)	(1-7)	(1-7)	Nao,so Na	(1-8)	(8-1)	(1-8)	(1-8)	(1-8)	(8-1)	(8-1)	(8-1)	(8-1)	(1-8)	. (8-1)
Beispiel		162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177

l									<u> </u>						,		
Verhältnis	(11):(11):(11)	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60 : 25 : 15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-2)	(III-1)	(III-1)	(-7)	(III-14)	(2-)	(8-111)	(111-7)	(111-8)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(II-2)	(3-11)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(II-46)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		EN _E OSO N N N N N N N N N N N N N N N N N N	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)
Beispiel		178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193

					,			67								
Verhältnis	(1):(11):(111)	64:20:16	65 : 18 : 17	65:20:15	66:20:14	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-2)	(III-1)	(11-7)	(III-14)	(111-7)	(III-8)	(III-1)	(III-4)	(111-10)	(III-13)	(111-6)	(III-1)	(III-2)	
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(1-1)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(11-34)	(II-44)	(II-45)	(11-46)	(11-48)	(II-1)	
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(6-1)	NaO, SO, Na Harry Na	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	NaO ₃ SO ₀ NOO ₃ SO ₀	eM ₂ OSO N N HU N O OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO
Beispiel		194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	

		03/00	0075.		.,					68	}						PC
Verhältnis	(II):(II))	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(III-5)	(III-8)	(2-111)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(111-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(111-1)
Farbstoff nach alig. Formel (II)		(II-2)	(9-11)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(11-37)	(11-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)
Beispiel		208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223

		1	7	1	т—	Τ-		69		_		1					
Verhältnis	(11):(11):(11)	65 : 18 : 17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(III-5)	(III-8)	(111-7)	(111-8)	(111-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(111-13)	(9-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(II-2)	(I-5)	(9-11)	(I-I)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)		(11-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(11-46)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		Nao, so OH OH NH2 N OH	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(I-12)	(1-12)	(1-12)	(I-12)	(1-12)
Beispiel		224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
-				(I):(II):(III)
240	(1-12)	(II-48)	(III-1)	64:20:16
241	Nao ₂ SO OH ₃ OH NH ₂ NOSO ₃ Na Nao ₂ SO ₃ Na Nao ₂ SO ₃ Na	(II-1)	(III-2)	65:18:17
242	(1-13)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
243	(1-13)	(11-5)	(III-1)	70 : 20 : 10
244	(1-13)	(9-11)	(111-7)	66:20:14
245	(1-13)	(1-1)	(III-14)	67:20:13
246	(1-13)	(6-11)	(III-5)	72:18:10
247	(1-13)	(II-16)	(8-111)	64:22:14
248	(1-13)	(II-22)	(111-7)	68:20:12
249	(I-13)	(II-24)	(8-111)	65:22:13
250	(1-13)	(II-26)	(III-1)	66:20:14
251	(1-13)	(II-34)	(III-4)	64:20:16
252	(1-13)	(II-36)	(6-111)	72:18:10
253	(1-13)	(II-37)	(III-1)	70 : 20 : 10
254	(1-13)	(II-44)	(III-10)	69: 20: 11
255	(1-13)	(II-45)	(III-13)	60:25:15

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(11):(11):(11)
256	(1-13)	(II-46)	(9-111)	60 : 25 : 15
257	(1-13)	(II-48)	(III-1)	64:20:16
258	NaO ₂ SO H ₃ C CH ₃ O ₂ CO O ₂ CO NaO ₂ SO H ₃ CO NaO ₂ SO Na	(II-1)	(III-2)	68:16:16
259	(1-14)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
260	(1-14)	(II-5)	(III-1)	70:20:10
261	(1-14)	(11-6)	(2-111)	66:20:14
262	(1-14)	(II-7)	(III-14)	67:20:13
263	(1-14)	(8-11)	(-5)	72:18:10
264	(1-14)	(11-16)	(8-111)	64:22:14
265	(1-14)	(II-22)	(-7)	68:20:12
266	(1-14)	(II-24)	(8-111)	65:22:13
267	(1-14)	(II-26)	(III-1)	66:20:14
268	(1-14)	(II-34)	(III-4)	64:20:16
269	(1-14)	(11-36)	(6-111)	72:18:10
270	(1-14)	(II-37)	(III-1)	70:20:10
271.	(1-14)	(II-44)	(III-10)	69:20:11

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(11):(11):(11)
272	(1-14)	(II-45)	(III-13)	60:25:15
273	(1-14)	(II-46)	(9-111)	60:25:15
274	(1-14)	(11-48)	(III-1)	64:20:16
275	HN OH NH2 NI OSO3NA OSO	(1-1)	(III-2)	65 : 18 : 17
276	(1-15)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
277	(1-15)	(II-5)	(III-1)	70 : 20 : 10
278	(1-15)	(9-11)	(2-111)	66:20:14
279	(1-15)	(11-7)	(III-14)	67:20:13
280	(1-15)	(6-11)	(111-5)	72:18:10
281	(1-15)	(II-12)	(111-1)	65:22:13
282	(1-15)	(II-16)	(8-111)	64:22:14
283	(1-15)	(II-22)	(2-111)	68:20:12
284	(1-15)	(II-24)	(8-111)	65:22:13
285	(1-15)	(II-26)	(-1)	66:20:14
286	(1-15)	(II-34)	(III-4)	64:20:16
287	(1-15)	(11-36)	(6-111)	72:18:10
		,		

288 (1-15) (11-37) (111-1) 289 (1-15) (11-40) (111-1) 290 (1-15) (11-41) (111-5) 291 (1-15) (11-44) (111-1) 292 (1-15) (11-44) (111-1) 293 (1-15) (11-48) (111-1) 294 (1-15) (11-48) (111-1) 295 (1-16) (11-1) (111-1) 296 (1-16) (11-2) (111-1) 297 (1-16) (11-5) (11-1) 298 (1-16) (11-5) (11-1) 299 (1-16) (11-5) (11-1) 299 (1-16) (11-5) (11-1) 299 (1-16) (11-5) (11-1) 299 (1-16) (11-5) (11-5) 300 (1-16) (11-5) (11-5) 301 (1-16) (11-6) (11-6) 302 (1-16) (11-6) (11-6)	Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
(I-15) (II-40) (II-41) (II-41) (II-41) (II-42) (II-43) (II-43) (II-48) (II-48) (II-6) (II-7) (II-6) (II-7) (II-6) (II-6) (II-7) (II-6) (II-7) (II-7) (II-7) (II-7) (II-6) (II-7)	_				(1):(11):(11))
(I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-16)	288	(1-15)	(II-37)	(III-1)	70:20:10
(I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-16)	289	(1-15)	(II-40)	(III-1)	66:21:13
(I-15) (I-15) (I-15) (I-15) (I-16)	290	(1-15)	1-41)	(III-5)	65:18:17
(I-15) (II-46) (II-46) (II-48) (II-15) (II-16)	291	(1-15)	1-44)	(III-10)	69:20:11
(I-15) (I-15) (I-16)	292	(1-15)	1-45)	(III-13)	60:25:15
(I-15) (I-15) (I-16)	293	(1-15)	(II-46)	(9-111)	60:25:15
(I-16) (II-5) (II-6) (II-6) (II-7)	294	(1-15)		(III-1)	64:20:16
(1-16) (11-2) (1-16) (11-5) (1-16) (11-6) (1-16) (11-7) (1-16) (11-9) (1-16) (11-16) (1-16) (11-22) (1-16) (11-24)	295	SON NA NACASON NA SON N	(II-1)	(III-2)	13
(I-16) (II-5) (I-16) (II-6) (I-16) (II-7) (I-16) (II-9) (I-16) (II-16) (I-16) (II-22) (I-16) (II-24)	296	(1-16)	(II-2)	(111-1)	65:20:15
(1-16) (II-6) (1-16) (II-7) (1-16) (II-9) (1-16) (II-16) (1-16) (II-22) (1-16) (II-24)	297	(1-16)	(9-11)	(111-1)	70:20:10
(I-16) (II-7) (I-16) (II-9) (I-16) (II-16) (I-16) (II-22) (I-16) (II-24)	298	(1-16)	(9-11)	(-11)	66:20:14
(I-16) (II-9) (I-16) (II-16) (I-16) (II-22) (I-16) (II-24)	299	(1-16)	(1-1)	(III-14)	67:20:13
(I-16) (II-16) (II-22) (II-24)	300	(1-16)	(6-1	(111-5)	72:18:10
(I-16) (II-22) (II-24)	301	(1-16)	(11-16)	(8-111)	64:22:14
(1-16)	302	(1-16)	(II-22)	(111-7)	68:20:12
	303	(1-16)	(II-24)	(III-8)	65:22:13

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(11):(11)
304	(1-16)	(II-26)	(III-1)	66:20:14
305	(-16)	(II-34)	(III-4)	64:20:16
306	(1-16)	(11-36)	(6-111)	72:18:10
307	(1-16)	(II-37)	(III-1)	70:20:10
308	(1-16)	(II-42)	(III-1)	67:22:11
309	(1-16)	(II-44)	(01-10)	69:20:11
310	(1-16)	(II-45)	(III-13)	60:25:15
311	(1-16)	(II-46)	(9-111)	60:25:15
312	(1-16)	(II-48)	(III-1)	64:20:16
813	OSO ₃ N ₂ N ₄ O ₃ N	(11-1)	(III-2)	65:18:17
314	(1-17)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
315	(-17)	(1-5)	(111-1)	70:20:10
316	(1-17)	(9-11)	(2-111)	66:20:14
317	(1-17)	(1-1)	(III-14)	67:20:13
318	(1-17)	(6-11)	(2-111)	72:18:10
319	(1-17)	(11-16)	(8-111)	64:22:14
320	(1-17)	(II-22)	(2-111)	68:20:12

	WU	U 3 /Uc	30739	,						75					PC	ТУЕР	03/02	2030
Verhältnis	(I):(II):(III)	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	67:22:11	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)		(III-8)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(111-1)	(2111-7)	(III-14)	(III-5)	(8-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(II-43)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(II-5)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(II-16)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	Nacyso Na	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)
Beispiel		321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337

_			T	T	T	Ι	T **	T T	 	76	· ·	T	1	Τ	 	T .	
Verhältnis	(11):(11):(11)	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65 : 18 : 17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10
Farbstoff nach Formel (III)		(-1)	(111-8)	(III-1)	(III-4)	(6-III)	(III-1)	(111-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(III-5)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(11-1)	(II-2)	(1-5)	(9-11)	(1-1)	(6-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	NaO ₂ S SO ₃ Na	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)
Beispiel		338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353

Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (III)
}
ł

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(11):(11)
370	(1-20)	(6-11)	(111-5)	72:18:10
371	(1-20)	(11-16)	(8-111)	64:22:14
372	(1-20)	(II-22)	(-2)	68:20:12
373	(1-20)	(II-24)	(8-111)	65 : 22 : 13
374	(1-20)	(11-26)	(III-1)	66:20:14
375	(1-20)	(II-34)	(III-4)	64:20:16
376	(1-20)	(11-36)	(6-111)	72:18:10
377	(1-20)	(II-37)	(III-1)	70:20:10
378	(1-20)	(II-44)	(111-10)	69:20:11
379	(1-20)	(11-45)	(111-13)	60:25:15
380	(1-20)	(11-46)	(9-111)	60:25:15
381	(1-20)	(11-48)	(III-1)	64:20:16
382	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	(11-1)	(-2)	65 : 18 : 17
383	(1-21)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
384	(1-21)	(11-5)	(III-1)	70:20:10
385	(1-21)	(9-11)	(2-111)	66:20:14

Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
			(11):(11):(111)
	(1-1)	(III-14)	67:20:13
	(6-11)	(3-111)	72:18:10
	(II-16)	(III-8)	64:22:14
	(II-22)	(111-7)	68:20:12
	(II-24)	(8-111)	65:22:13
	(II-26)	(III-1)	66:20:14
	(II-34)	(III-4)	64:20:16
	(98-11)	(6-111)	72:18:10
	(II-37)	(III-1)	70:20:10
	(11-38)	(111-1)	65:22:13
	(II-44)	(III-10)	69:20:11
	(II-45)	(III-13)	60:25:15
	(II-46)	(9-111)	60:25:15
	(11-48)	(III-1)	64:20:16
Nao ₂ SC ₂ Na OH Nat ₂ N Nao ₂ SC ₃ Na Nao ₂ SS ₃ Na (4.22)	(II-1)	(III-2)	65:18:17
	(II-2)	(11-11)	65:20:15
	ff nach alig. Formel (I)		Farbstoff nach alig. Formel (ii) (ii-7) (ii-8) (ii-24) (ii-34) (ii-34) (ii-34) (ii-34) (ii-34) (ii-34) (ii-44) (ii-45) (ii-46) (ii-46) (ii-48) (

										80							
Verhältnis	(1):(11):(111)	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	65:22:13	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(111-7)	(III-14)	(111-5)	(8-111)	(111-7)	(111-8)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(111-1)	(-11)	. (01-111)	(III-13)	(9-111)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(9-11)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(11-39)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(11-48)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)
Beispiel		402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417

81

WO 03/080739

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 3

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(11):(111)
418	(1-1)	(II-1)	(III-1)	65:20:15
419	(1-1)	(II-1)	(11-3)	63:20:17
420	(1-1)	(11-1)	(9-111)	68:20:12
421	(1-1)	(11-1)	(2-111)	64:18:18
422	(1-1)	(1-1)	(III-13)	70:18:12
423	(1-1)	(II-1)	(III-14)	62:19:19

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 4

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(1):(11):(111)
424	(1-1)	(II-2)	(III-1)	65:20:15
425	(1-1)	(II-24)	(III-13)	63:20:17
(1-1)	(1-1)	(II-32)	(III-14)	66:20:14
427	(1-1)	(II-45)	(1 1-7)	64:18:18

					8	2
Verhältnis	(II):(III)	65 : 20 : 15	66:17:17	68 : 17 : 15	65:15:20	66:14:20
Farbstoff nach Formel (III)		Nao ₃ so OH CI Nao ₃ so OH CI Nao ₃ so OH Nao ₃ s OH OH CI (III-15)	(III-15)	NaO ₂ SO H ₃ C N-N-N N-F NAO ₂ SO H ₃ C N-N-N N-F NAO ₂ SO NaO2	(III-16)	(111-16)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-4)	(11-11)	(II-8)	(II-13)	(11-17)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-4)	(1-4)	(1-14)	(1-14)	(1-14)
Beispiel		428	429	430	431	432

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 5

252				
Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (III)	Verhältnis
				(1):(11):(111)
433 (1-2)	(1-2)	(11-3)	(8-111)	65:20:15
434 (I-2)	(1-2)	(II-10)	(III-4)	65:18:17
435 (I-3)	(1-3)	(II-4)	(III-15)	68:20:12

				83	
Verhältnis (I):(II):(III)	64:20:16	70 : 18 : 12	66:19:15	62:23:15	64:21:15
Farbstoff nach Formel (III)	HN NAMAN NAMA SO ₂ NA (III-17)	PO HO PINOS	(III-16)	OSO ₃ Na (III-19)	HN N N N N N N N N N N N N N N N N N N
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-41)	(II-14)	(II-17)	(II-43)	(II-38)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-6)	(1-7)	(6-1)	(I-17)	(1-21)
Beispiel	436	437	438	439	440

WO 03/080739

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 6

3/080739) 	1			·r			34
Verhältnis (I):(II):(III)	65:18:17	65:20:15	67:20:13	65:20:15	64:22:14	66 : 19 : 15	62:23:15	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)	(III-14)	(III-1)	(8-111)	(III-13)	(III-12)	(2-111)	(III-10)	(III-13)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-3)	(II-10)	(II-4)	(II-41)	(11-14)	(11-17)	(II-43)	(II-38)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-3)	(9-1)	(1-7)	(6-1)	(1-17)	(1-21)
Beispiel	441	442	443	444	445	446	447	448

73 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen
 Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der
 Formel (II-2) in 75%-igem Anteil enthält und 13 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21)

in 80%-igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 449

, o o	5 ,000 /			86		
Verhältnis		70:15:15	72 : 16 : 12	70:20:10	68:20:12	72:19:9
Farbstoff nach	allg. Formel (III)	NaO ₃ SO NaO	NaO ₃ SO NaO	F N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Nao ₂ SO NH' ₁ NH' ₂ NG ₂ Na NH ₂ SO ₂ Na SO ₃ Na S	NaO ₃ SO CH ₃ NaO ₃ SO CH ₃ NaO ₃ SO OH NaO ₃ S SO ₃ Na
Farbstoff nach	allg. Formel (II)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(11-7)	(II-24)
Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		450	451	452	453	454

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	ormel (II)	allg. Formel (III)	
455	(1-1)	(11-26)	NaO ₃ SO (III-ZT) H ₂ N = N	71:16:13
456	(1-1)	(II-34)	HW SO ₃ Na NH ₂	67 : 18 : 15
457	(1-1)	(II-37)	OH O OH	70 : 15 : 15
458	(I-1)	(11-44)	eN ₂ OS, HO N=N (00:-III) OS, OS, OS (00:-III)	68:18:14
459	(1-1)	(II-45)	NaO ₂ SO H ₃ C CH ₃ SO ₃ Na (III-31) H ₄ N SO ₃ Na	70:20:10
460	(1-1)	(II-46)	Nao ₃ SO (III-32) SO ₃ Na SO ₃ Na	66 : 22 : 12

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	
461	(I-1)	(II-48)	NaO ₃ SO (III-33) (III-33)	67 : 20 : 13
462	(I-2)	(11-5)	NaO ₃ SO NaO ₃ Na NaO ₃ SO NaO	67 : 18 : 15
463	(I-2)	(II-2)	N=O, O, O	70 : 18 : 12
464	(I-2)	(11-7)	NaO ₂ SO NaO ₂ SO NaO ₂ SO NaO ₂ Na HO SO ₂ Na	71 : 15 : 14
465	(1-7)	(II-2)	SOONS N=N (HE)	70:17:13
466	(1-19)	(II-7)	CC	68:18:14

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis	
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)		
467	(I-21)	(II-2)	NH N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N	68 : 20 : 12	

5

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1)

in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1)

$$NaO_3SO$$
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO

in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Ga-1)

$$\begin{array}{c|c} O & O \\ NaO_3SO & O \\ \hline & N \\ & NH_2 \\ & SO_3Na \\ \end{array}$$

in 70%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

Beispiel 469

5

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen

Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines

elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der

Formel (II-2)

$$NaO_3SO$$
 NaO_3SO
 NaO_3SO

in 75%-igem Anteil enthält und 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das
den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-1)

in 60%-igem Anteil enthält, werden in 750 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene
20 Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung

erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

5

10

15

Beispiel 470

812 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1900 Teilen Eiswasser und 520 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 500 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 93 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2sulfonsäure, die durch Umsetzung von 67 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2sulfonsäure mit 42 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei pH 5,5 - 6 und 50°C hergestellt wurde, und 31 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem

Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Gb-3) durch Sprühtrocknung isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

NaO₃SO
$$NH_2$$
 NH_2 NH_2

10

Beispiel 471

677 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1570 Teilen Eiswasser und 434 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 417 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 206 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2) und 94 Teilen des gelben Monoazofarbstoffs der Formel (Ga-4),

die durch Diazotierung von 148 Teilen 2-Amino-(ß-sulfatoethylsulfonyl)benzolsulfonsäure mit 71 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf eine Mischung aus 86,5 Teilen 4-Hydroxy-7-

(sulfomethyl-amino-)-naphthalin-2-sulfonsäure und 28 Teilen 2,4Diaminobenzolsulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-2) und (Gb-2) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch
 Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

15

20

Beispiel 472

a) 406 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 260 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 250 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 93 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-5-naphthalin-

2-sulfonsäure und 31 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der drei Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 451 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1300 Teilen Eiswasser und 261 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 251 Teilen 40%-iger
- Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit
 Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach
 beendeter erster Kupplung zur Lösung der Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.

 Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 6 eingestellt und die nach
 beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 Mischung der drei

 Disazofarbstoffe (I-2), (II-3) und (Gb-1) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch
 Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 473

20

5

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 825 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 40%-iger

Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 83 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

5

20

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1150 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%-iger
 Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger
 Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit
 Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach
 beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a)
 gepumpt.
- Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 250 Teilen eines gelben Farbstoffs der Formel (Gf-2) versetzt. Die so entstandene 67 : 17 : 16 Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-3), (II-4) und (Gf-2) kann durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert werden.

Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-4)

5

in 70%-igem Anteil enthält und 30 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-7)

10

15

in ebenfalls 70%-igem Anteil enthält werden in 600 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine binäre Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

a) 341 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 173 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-2). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

10

15

20

5

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 254 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2), die durch Diazotierung von 116 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure mit 55,5 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf 107 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 430 Teile 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1250 Teilen Eiswasser und 238 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 229 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Lösung der Monoazofarbstoff-Mischung aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 75 : 25 - Mischung der beiden

25 beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 75 : 25 - Mischung der beider Disazofarbstoffe (I-5) und (II-8) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Die erhaltene, erfindungsgemäße binäre Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

5

10

Beispiel 476

Eine analog zur in Beispiel 475 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1021 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-2) und 335 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-7) wird mit 168 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ge-1)

versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1) in 75%-igem Anteil enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-3)

in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 468 beschrieben miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen sowie mit gegenüber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen.

20 Beispiel 478

25

Eine analog zur in Beispiel 473 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1012 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 290 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-14) wird mit 145 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ga-2) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die

resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

5

10

15

20

Beispiel 479

- a) Eine Mischung aus 70,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 37,5 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 800 Teilen Wasser suspendiert und durch Zugabe von Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 5,5 6 werden 79 Teile Formaldehydnatriumbisulfit zugegeben und 4 h bei 50 55°C gerührt, wobei der angegebene pH-Bereich mittels verdünnter Natronlauge gehalten wird.
- b) In einem separaten Reaktionsgefäß werden 843 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 2000 Teilen Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 520 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure sowie die Mischung der weiteren Kupplungskomponenten aus a) und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 0,8 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Nach vollständiger erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 67 : 20 : 13 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Gb-5) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

10

20

5

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

15 Beispiel 480

843 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 2000 Teilen Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 520 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure sowie ein Gemisch weiterer Kupplungskomponenten, das analog Beispiel 479 a) durch Umsetzung von 72 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 75 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit 112 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit bei pH 5,7 und 50°C erhalten wurde, und kuppelt

zunächst in erster Stufe bei pH 0,8 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach vollständiger erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5–6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 64 : 20 : 16 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Ga-6) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 481

10

574 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1350 Teilen Eiswasser und 368 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 354 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit 15 Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu eine wässrige Lösung zweier Kupplungskomponenten, die analog Beispiel 479 a) durch Umsetzung von 74 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 39,5 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit 83 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit bei pH 5,5-6 und 50°C erhalten wurde, und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1,0 bis 1,3 20 unterhalb 20°C zu einer Mischung von zwei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten. Nach vollständiger erster Kupplung versetzt man das Reaktionsgemisch mit 737 Teilen des roten Monoazofarbstoffs der Formel (15-2) in Form einer wässrigen 25 Lösung, die wie in Beispiel 475 a) beschrieben, erhältlich ist. Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5-6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 67: 20: 13 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-12), (II-1) und (Gb-5) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert. 30

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

5

10

Beispiele 482 bis 819

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) bzw. (I) und (II) un

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 468 oder 469

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
···				(I):(II):(G)
482	(1-1)	(II-1)	(Ga-2)	63:19:18
483	(1-1)	(II-1)	(Ga-3)	68:20:12
484	(1-1)	(II-1)	(Gb-2)	67:20:13
485	(1-1)	(11-1)	PN _Q OS,	65:18:17
486	(1-1)	(II-1)	HN N=N CH ₃ O = 5 O	65:20:15
487	(1-1)	(II-1)	(Ge-1)	70:20:10
488	(1-1)	(II-1)	(Gf-1)	63:18:19
489	(1-1)	(11-1)	NaO ₂ S (GF4)	70 : 18 : 12
490	(1-1)	(II-2)	(Ga-1)	67:20:13

		Τ	1	T			Τ	T	1	10)6	1	T	1		Т		Γ
Verhältnis	(I):(II):(G)	65:20:15	64:20:16	67:20:13	68:20:12	68:22:10	64:18:18	70:18:12	65:15:20	67:20:13	68:18:14	72:18:10	65:15:20	67 : 18 : 15			68:20:12	66:16:18
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-2)	(Ga-6)	(Gp-3)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Gb-5)	(Ge-1)	(Gf-1)	Nao ₃ SC O CH ₃ N=N COONa CH ₃	HO HO Se-2)	sO ₃ Na	(Ga-1)	(Ga-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-3)	(II-3)	(II-3)	(II-3)	(II-3)	(II-3)	(II-4)				(L-I)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)				(1-1)
Beispiel		491	492	493	494	495	496	497	498	499	200	501	502	503		200		505

				т——		107	'						
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67:20:13	73:17:10	65:17:18	65:20:15	60:25:15	66:22:12	65:23:12	63:20:17	66:20:14		70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	Nao ₃ so H ₃ c CH ₃ Nao ₃ so H ₃ c CH ₃ HO N=N N	(Ga-1)	(Gb-5)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	,	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-7)	(11-7)	(-7)	(11-7)	(II-8)	(11-14)	(II-14)	(11-14)	4)	Nao ₂ 5 OH Nao ₂ 5 Nan (II-15)	O= S OS OF OF N	(II-15)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)		(1-1)
Beispiel		506	507	508	509	510	511	512	513	514	515		516

					108				r	,
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	70 : 20 : 10	68:17:15	68:20:12	65:20:15	70:18:12	67:20:13	70:20:10	65:18:17
Farbstoff nach Formel (G)		(Gp-5)	Nacygo Bodyna Hocyge Cookla Co	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Gb-5)	(Ge-1)	(Gf-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-15)	(II-15)	(II-15)	NaC ₂ SO ₂ Na NaC ₂ SO ₂ Na NaC ₂ SO ₂ Na NaC ₂ SO ₂ Na	(11-54)	(II-54)	(II-54)	(II-54)	(II-54)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		517	518	519	520	521	522	523	524	525

			109	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67 : 22 : 11	63:20:17	67 : 20 : 13	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Ga-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nac, so H, c CH, OH C, so Mac,	Pacycon N=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	N=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	N=0,50 N=	(II-24)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(I-1)	(I-1)	(1-1)	(I-1)
Beispiel			527		529	530

_									110	
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67:20:13	70:20:10	66:17:17	70:20:10			68:20:12	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ge-1)			(Gb-2)	(Gf-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) F		(II-24)	(II-24)	(II-24)	(II-24)		enfos N=N (69-II)	OSOBN	POSCOBN N=N N=N N=N OSCOBN OSCOBN OSCOBN OSCOBN OSCOBN	NaO ₂ SO OH NaO ₂ SO NaO ₃ Na NaO ₂ SO NaO ₃ Na NaO ₂ SO NAO2SO NAO ₂ SO NAO ₂ SO NAO2SO NAO ₂ SO NAO2SO NAO ₂ SO NAO2SO N
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)			(1-1)	(1-1)
Beispiel		531	532	533	534	535			536	537

				11			
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:20:13	62 : 22 : 16	70:18:12	68:20:12	70:20:10	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		eN ₂ OS ₂ OBN eN ₂ OS ₂ OBN	NaO ₃ SO NaO ₃ SO ₃ Na NaO ₃ SO ₃ Na NaO ₃ SO NaO ₃ SO NaO ₃ SO NaO ₃ SO	N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=0.5 N N=0.5	(11-26)	(II-26)	(II-26)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	•	538	539	540	541	542	543

	OSTORN			-
	OSCORN			(I):(II):(G)
	_/ ``o	(if.27) Nao,so (if.27) Nao,so (if.27)	(Ga-1)	67:18:15
	(II-27)		(Ga-2)	66:17:17
	(II-27)		(Gb-2)	73:15:12
	(II-27)		(Gb-5)	67:20:13
	(II-27)		(Ge-1)	70:18:12
	(11-27)		(Gf-1)	67:15:18
	OS ^c OeN	N=0,50,N3 N=0,50,N3 N=0,50,N3	(Ga-1)	65:20:15
	(11-67)		(Ga-2)	63:20:17
	(11-67)		(Ga-6)	64:20:16
(1-1)	(11-67)		(Gb-2)	63:25:12
554 (1-1)	(11-67)		(Gp-2)	68:20:12
555 (1-1)	(II-67)		(Ge-1)	66:23:11

				110		
Verhältnis	(I):(II):(G)	60:20:20	65:25:10	68 : 20 : 12	67:20:13	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ga-2)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-67)	Nao, Sco, Nam Nam Nam Sco, Nam Nam Nam Nam Sco, Nam	Neosen (8:41)	N=N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	NaO ₃ SO NaO ₃ Na NaO ₃ SO NaO
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		556	557	558	559	560

						117	
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	70:20:10	63:20:17	65 : 20 : 15	72:18:10	67:18:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	F	(Ge-1)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-72)	(II-72)	(11-72)	Nao,500 Nao,5 Nao,5 Nao,5 Nao,5 Nao,6 Nao,	Nao ₂ oo Nao2	NaO ₃ SO _N OH NaO ₃ SO _N OH NAO3 NAO ₃ SO _N OH NAO ₃ SO _N
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	[1-1]
Beispiel		561	562	563	564	565	5 6 6

Verhältnis (I):(II):(G)	70:15:15	75:15:10	66:20:14
Farbstoff nach Formel (G)	(Gb-2)	(Ge-2)	(Gf-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	Nao ₃ so OH Nao ₃ so Na Nao ₃ so Na Nao ₃ so Nao	HO Seven Nach A	N=N-N-SCO,N-B OS,OEM N=N-N-SCO,N-B OS,OEM N=OS,OEM N=OS,O
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	567	568	569

			116	
Verhältnis	(I):(II):(G)	65:20:15	68:20:12	67:18:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-2)	(Gf-3)	HN OSO ₃ Na Holy (4-26)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		HO Nao,so	Nac, 20 Nac, 2	PNOSON OSCORN OSCORNO OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORNO OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORN OSCORNO OSCORN
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	<u></u>	570	571	572

			11/				
Verhältnis	(I):(II):(G)	62:20:18	66:22:12	62:23:15	70:20:10	67:22:11	63:20:17
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-3)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Gb-5)	(Ge-1)	(Gf-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		PANOSO HAMBOUR (CE-III)	HO N=N HO SCON HO COSCON H	PNOS H HO SOSCIEN (1984)	(11-86)	(11-86)	(11-86)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	·	573	574	575	576	577	578

				118					·	
Verhältnis	(I):(II):(G)	60:25:15	65:20:15	67 : 20 : 13	68:20:12	72:18:10	65:23:12	70:20:10	67:18:15	69:18:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gf-2)	(Gb-2)	(Gb-5)	(Gb-2)	(Gf-3)	(Ge-2)	(Gf-2)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		ENCOS HO SCORN NACUS OF MAN NACUS OF MAN	80,4Na Nao,5 Na Nao,5 Nao,5 Na Nao,5	Phose H H Nacs Scould H Nacs S	(II-1)	(II-2)	(II-14)	(II-54)	(II-24)	(II-27)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		579	580	581	582	583	584	585	586	587

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
588	(1-2)	(II-67)	(Ge-1)	70:20:10
589	(1-2)	(11-69)	(Gf-1)	65:20:15
290	(1-2)	(11-72)	(Gf-4)	66:22:12
591	(1-2)	(11-86)	(Ga-3)	60:20:20
592	(1-3)	(11-3)	(Ge-1)	73:20:7
593	(1-3)	(II-7)	(Gb-5)	69:20:11
594	(1-3)	(II-27)	(Gf-2)	70:20:10
595	(1-3)	(II-86)	(Ga-1)	67:22:11
596	(1-4)	(II-4)	(Gb-2)	72:20:8
597	(1-4)	(11-8)	(Gf-2)	70:20:10
598	(1-4)	(11-17)	(Ge-1)	73:22:5
599	(1-5)	(II-4)	(Ge-1)	72:20:8
009	(1-5)	(11-17)	(Gb-2)	73:20:7
601	(9-1)	(11-1)	(Gb-3)	70:20:10
602	(9-1)	(II-3)	(Gf-3)	67:22:11
603	(9-1)	(11-24)	(Ge-1)	72:20:8
604	(9-1)	(II-27)	(Gp-2)	66:20:14
605	(9-1)	(11-67)	(Ga-3)	66:17:17
909	(1-6)	(II-72)	(Gf-4)	63:22:15

			T		т						120 ——						T				
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	70:20:10	73:18:9	67:20:13	66:21:13	65:20:15	67:22:11	66:20:14	68:20:12		7		67:22:11	67:20:13	66:17:17	70:22:8	70:20:10			
Farbstoff nach Formel (G)		(Gc-4)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Gp-2)	(Gf-4)	(Ga-1)	(Gf-3)	(Gp-2)				(Gb-2)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)			
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-41)	(II-1)	(II-2)		(11-7)	(11-26)	(II-67)	(II-72)	(II-1)				(11-2)	(II-3)	(11-7)	(11-67)	(11-1)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(9-1)	(1-7)	([-1)	(1-7)	(1-1)	(1-1)	(1-7)	(L-I)		ENCOSO N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Scona Nacys	(i-24)	(1-24)	(1-24)	(1-24)	(1-24)	0,00	Nao,so H ₂ C Nao,so Nao	Nao ₃ S So ₃ Na	. (6-1)
Beispiel		607	809	609	610	611	612	613	614	615				616	617	618	619	620			

	—— ₁								121				—т	Т			
Verhältnis	(I):(II):(G)	65:20:15	67:22:11	67:20:13	68:22:10	68:20:12		69:20:11	67:22:11	66:18:16	70:20:10	72:20:8		66:20:14	68:20:12	72:18:10	67:20:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-2)	(Ga-1)	(Gp-2)	(Gb-2)	(Gp-2)		(Gb-2)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)		(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(GP-5)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(II-3)	(11-7)	(11-67)	(II-1)		(II-2)	(II-3)) (Z-II)	(11-67)	(11-1)		(II-2)	(11-3)	(-7)	(11-67)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	ew.oso	So ₃ Ma	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	COON#2 N OH NH2 N OSOO_NA OSOO_SOO_NA OSOO_SOO_SOO_NA OSOO_SOO_NA OSOO_SOO_SOO_NA OSOO_SOO_SOO_SOO_SOO_NA OSOO_SOO_SOO_SOO_SOO_SOO_SOO_SOO_SOO_SO	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)
Beispiel		621	622	623	624	625		626	627	628	629	630		631	632	633	634

		13/0	8073	, T	T	<u> </u>	1	122	:	1		PCT/EP03/0	12836
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:23:7	70:20:10	67:20:13	68:22:10	72:20:8	70:20:10	66:20:14	70:20:10	68:20:12	72:20:8	70:20:10	66:22:12
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-2)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Gf-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-3)	(11-7)	(II-27)	(11-86)	(II-8)	(II-17)	(11-67)	(11-4)	(11-8)	(II-17)	(II-1)	(II-3)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	Nao ₃ SO O O O O O O O O O O O O O O O O O O		(1-13)	Nagso H ₃ C CH ₃ Octo	(1-14)	(1-14)	HN HO N H	(1-15)
Beispiel		635	636	637	638	623	640	641	642	643	644	645	646

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
	(1-15)	(II-20)	(Ge-1)	72:20:8
	(1-15)	(11-27)	(Gb-1)	67:20:13
	(1-15)	(II-67)	(Ga-3)	66:18:16
	(1-15)	(11-72)	(Gf-4)	66:20:14
	(1-15)	(II-81)	(Gf-3)	68:20:12
	(1-15)	(11-41)	(Gc-4)	70:18:12
1	ENCOSOO N HN HO N S=0	(1-1)	(Ge-1)	72:20:8
	Solva Sevices (e1-1)			123
	(1-16)	(11-2)	(Gb-2)	70:20:10
	(1-16)	(11-3)	(Ga-1)	68:20:12
	(1-16)	(11-7)	(Gp-2)	66:20:14
	(1-16)	(11-67)	(Gf-1)	66:17:17
	0.5.0 N HW HO N O SOON 8 NOOO O SOON 8 NOOOO O SOON	(11-1)	(Gb-5)	71:18:11
	(1-17)	(II-2)	(Gb-2)	70:20:10
	(1-17)	(II-3)	(Ga-1)	70:18:12
	(1-17)	(11-7)	(Gf-2)	67:20:13

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
662	(21-1)	(11-67)	(Ge-1)	72:18:10
663	Neosoon Nath HO NATA Nata Soona Nata Nata Nata Nata Nata Nata Nata Na	(II-1)	(Gb-5)	67:20:13
664	(1-18)	(II-2)	(Gb-2)	68:20:12
665	(1-18)	(II-3)	(Ga-1)	68:18:14
999	(1-18)	(II-7)	(Gf-1)	65:20:15
299	(1-18)	(II-67)	(Ge-1)	70:20:10
899	F CI SO ₂ Na NAO ₂ S SO ₂ Na NAO ₂ S SO ₂ Na NAO ₂ S SO ₂ Na	(II-1)	(Ge-1)	124
699	(1-19)	(11-2)	(Gb-2)	70:20:10
670	(1-19)	(II-3)	(Gf-1)	67:20:13
671	(1-19)	(1-7)	(Ga-2)	66:22:12
672	(1-19)	(II-14)	(Gf-4)	65:22:13
673	(1-19)	(II-26)	(Gf-3)	67:20:13
674	(1-19)	(II-67)	(Ga-1)	68:20:12
675	(-19)	(11-72)	(Gd-2)	67:22:11

								125				
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	65:20:15	68:20:12	70:20:10	66:22:12	65:20:15	68:20:12	66:20:14	67:20:13	67:22:11	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Gp-5)	(Ga-2)	(Gb-5)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-1)	(11-2)	(II-3)	(1-1)	(II-67)	(08-11)	(-1)	(11-2)	(11-3)	(-7)	(11-67)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		CI N NH, NH, NH, NSO ₃ Na NAO ₃ S SO ₃ Na NAO ₃ S SO ₃ Na NAO ₃ S SO ₃ Na	(1-20)	(1-20)	(I-20)	(1-20)	(1-20)	HIN NAC ₂ SO ₂ Na NAC ₂ SO ₂ SO ₂ NAC ₂ SO ₂ SO ₂ NAC	(1-21)	(1-21)	(I-21)	(1-21)
Beispiel		676	677	678	679	089	681	682	683	684	685	989

	WU_	03/080739					126
Verhältnis	(I):(II):(G)	72:20:8	67:20:13	68:20:12	70:20:10	67:22:11	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-2)	(Gd-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(II-2)	(II-3)	(II-7)	(II-67)	(11-80)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		HH N N N N N N N N N N N N N N N N N N	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)
Beispiel		687	889	689	069	691	692

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 468 oder 469

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
))))	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(B)
693	(1-1)	(II-1)		72:18:10
			D Nao _s oen	
			==z	
			(Ga-7) NH ₂ SO ₃ Na	

(II-2) (II-7) (II-54) (II-7) (II-1) (II-7) (II-7) (II-7) (II-8) (II-7) (piel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
(II-7)			allg. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(G)
(II-54) (II-54) (II-54) (II-54) (II-54) (II-7) ((1-1)	(II-2)	SO ₂ N ₂ N ₃ N ₃ N ₃ N ₄ N ₂ N ₂ N ₃ N ₃ N ₄ N ₂ N ₃ N ₃ N ₃ N ₄ N ₂ N ₃ N ₃ N ₃ N ₄ N ₂ N ₃	68 : 21 : 11
(II-26) (Ga-9) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-10) (Ga-10) (Ga-7) (Ga-10) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-7) (Ga-8) (Ga-8) (Ga-8) (Ga-10) (Ga		(1-1)	(1-7)	NH N N N N N N N N N N N N N N N N N N	70:20:10
(II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-7) (II-1) (Ga-7) (II-2) (Ga-7) (II-7) (Ga-9) (II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-27) (Ga-10)		(1-1)	(II-54)	EN ₂ OS NH N (01-ES)	70 : 18 : 12
(II-77) (Ga-7) (II-1) (Ga-7) (II-2) (Ga-7) (II-7) (Ga-9) (II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-9) (II-77) (Ga-9)		(1-1)	(11-26)	(Ga-9)	72:17:11
(II-1) (Ga-7) (II-2) (Ga-7) (II-7) (Ga-9) (II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-9)		(I-1)	(22-11)	(Ga-7)	73:18:9
(II-2) (Ga-7) (II-7) (Ga-9) (II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-7)		(I-2)	(11-1)	(Ga-7)	72:18:10
(II-7) (Ga-9) (II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-7)		(I-2)	(11-2)	(Ga-7)	68:21:11
(II-54) (Ga-10) (II-26) (Ga-9) (II-77) (Ga-7)		(1-2)	(1-1)	(Ga-9)	70:20:10
(II-26) (Ga-9) (Ga-7)		(I-2)	(II-54)	(Ga-10)	70:18:12
(II-77) (Ga-7)		(I-2)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
		(I-2)	(11-77)	(Ga-7)	73:18:9

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(G)
705	(1-4)	(II-1)	(Ga-7)	72:18:10
902	(1-4)	(II-2)	(Ga-8)	68:21:11
707	(1-4)	(11-7)	(Ga-9)	70:20:10
708	(1-4)	(II-54)	(Ga-10)	70:18:12
602	(1-4)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
710	(1-4)	(II-77)	(Ga-7)	73:18:9
711	(1-7)	(II-1)	(Ga-7)	72:18:10
712	(1-7)	(II-2)	(Ga-8)	68:21:11
713	(1-1)	(II-7)	(Ga-9)	70:20:10
714	(1-7)	(II-54)	(Ga-10)	70:18:12
715	(1-7)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
716	(1-7)	(11-77)	(Ga-7)	73:18:9

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 473

Beispiel	Seispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach allg. Formel (G)		Verhältnis (I):(II):(G)
717	(1-1)	(1-1)	(Gf-2)	65:20:15
718	(1-2)	(II-3)	(Ge-1)	70:20:10
719	(9-1)	(II-41)	(Gf-3)	67:22:11

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (G)	Verhältnis (I):(II):(G)
720	(1-7)	(II-14)	(Gd-2)	65:22:13
721	(1-24)	(II-15)	(Gf-1)	67:20:13
722	(6-1)	(II-17)	(Ga-3)	67:18:15
723	(1-10)	(II-54)	(Ga-4)	66:22:12
724	(1-16)	(II-83)	(Ga-2)	65:20:15
725	(1-17)	(II-85)	(GP-2)	67:20:13
726	(1-18)	(11-76)	(Gb-3)	70:17:13
727	(1-20)	(11-77)	(Gf-3)	70:15:15
728	(1-21)	(II-38)	(Gd-1)	65:20:15

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 474

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
729	(1-3)	(II-1)	70:30
730	(I-3)	(II-2)	67:33
731	(I-3)	(II-54)	70:30
732	(1-3)	(II-24)	75 : 25
733	(I-3)	(II-26)	70 : 30
734	(I-3)	(II-67)	72 : 28
735	(I-3)	(II-69)	75 : 25
736	(I-3)	(II-72)	68 : 32
737	(1-4)	(II-1)	67:33
738	(I-4)	(II-2)	65 : 35
739	(1-4)	(II-3)	75 : 25
740	(I-4)	(II-14)	68 : 32
741	(i-4)	(II-54)	70 : 30
742	(I-4)	(II-24)	76 : 24
743	(1-4)	(II-26)	72 : 28
744	(I-4)	(II-27)	77 : 23
745	(1-4)	(II-67)	73 : 27
746	(I-4)	(II-69)	70 : 30
747	(I-4)	(II-72)	70 : 30
748	(I-4)	(II-86)	80 : 20
749	(I-5)	(II-1)	70 : 30
750	(1-5)	(II-2)	67 : 33
751	(I-5)	(II-3)	72 : 28
752	(I-5)	(11-7)	70 : 30
753	(I-5)	(II-14)	66 : 34
754	(I-5)	(II-54)	68:32
755	(I-5)	(II-24)	75:25
756	(I-5)	(II-26)	73 : 27
757	(1-5)	(II-27)	75 : 25
758	(1-5)	(II-67)	72 : 28
759	(1-5)	(II-69)	70 : 30

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
760	(1-5)	(II-72)	70 : 30
761	(I-12)	(11-54)	70:30
762	(I-12)	(II-26)	75 : 25
763	(I-12)	(II-69)	68:32
764	(I-13)	(II-1)	75 : 25
765	(I-13)	(II-2)	67 : 33
766	(1-13)	(II-3)	70 : 30
767	(I-13)	(II-7)	72:28
768	(I-13)	(11-14)	65:35
769	(1-13)	(11-54)	68:32
770	(I-13)	(11-24)	73:27
771	(I-13)	(II-26)	72:28
772	(I-13)	(II-27)	75 : 25
773	(I-13)	(11-67)	70:30
774	(I-13)	(11-69)	68:32
775	(1-13)	(11-72)	70:30
776	(1-14)	(II-1)	72:28
777	(I-14)	(II-2)	68:32
778	(I-14)	(11-3)	72:28
779	(1-14)	(II-7)	70:30
780	(I-14)	(II-14)	66:34
781	(I-14)	(II-54)	70 : 30
782	(I-14)	(11-24)	75 : 25
783	(I-14)	(II-26)	72 : 28
784	(I-14)	(11-27)	74:26
785	(I-14)	(11-67)	72:28
786	(I-14)	(II-69)	68:32
787	(1-14)	(11-72)	72:28
788	(1-14)	(II-86)	75 : 25

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 475

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
789	(1-4)	(11-4)	70 : 30
790	(1-5)	(II-17)	75 : 25
791	(I-12)	(11-1)	73 : 27
792	(1-12)	(II-2)	70 : 30
793	(I-12)	(II-24)	72 : 28
794	(I-12)	(II-67)	73:27
795	(I-12)	(II-72)	72 : 28
796	(I-12)	(II-45)	65 : 35
797	(I-13)	(II-4)	75 : 25
798	(I-14)	(II-17)	77 : 23

5

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 476

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
799	(1-1)	(II-24)	(Gf-2)	66:20:14
800	(1-1)	(11-67)	(Gb-5)	67:20:13
801	(1-1)	(II-72)	(Gf-1)	65:20:15
802	(1-1)	(11-45)	(Ga-3)	60:25:15
803	(1-2)	(II-57)	(Ge-1)	70:20:10
804	(1-2)	(II-62)	(Ga-1)	65:22:13
805	(1-2)	(II-27)	(Gb-2)	70:20:10
806	(1-2)	(II-35)	(Gf-1)	66:20:14
807	(2-1)	(11-63)	(Ge-1)	70:22:8
808	([-1])	(II-26)	(Gb-2)	70:20:10
809	(1-7)	(11-31)	(Gd-2)	67:20:13
810	(1-7)	(II-47)	(Gb-1)	65:25:10
811	(1-24)	(11-20)	(Ga-2)	65:20:15
812	(1-24)	(11-60)	(Gf-1)	67:18:15
813	(1-24)	(11-25)	(Gf-3)	66:20:14
814	(1-24)	(11-68)	(Gb-2)	67:22:11
815	(1-24)	(11-73)	(Gd-2)	65:18:17
816	(6-1)	(11-8)	(Gf-1)	65:20:15

Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	65:23:12	67:20:13
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach allg. Formel (G) Verhältnis		(Gb-2)	(Ga-1)	(Ga-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(69-11)	(69-11)	(II-74)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-10)	(1-10)	(1-10)
Beispiel		817	818	819

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-2)

5 in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-9)

$$\begin{array}{c} \text{NaO}_3\text{SO} \\ \\ \text{NaO}_3\text{S} \\ \\ \text{NaO}_3\text{SO} \\ \\ \text{NaO}$$

in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das 10 den gelben Disazofarbstoff der Formel (Ga-1)

$$\begin{array}{c|c} O & O \\ NaO_3SO & O \\ \hline & N \\ (Ga-1) & NH_2 \\ SO_3Na & O \\ \hline \end{array}$$

in 70%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

80739 PCT/EP03/02836

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

5

Beispiel 821

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen
 Disazofarbstoff der Formel (I-2) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines
 elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-5)

$$NaO_3SO$$
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO
 NaO_3SO

in 75%-igem Anteil enthält und 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das 15 den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-1)

in 60%-igem Anteil enthält, werden in 750 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

Beispiel 822

5

10

15

a) 419 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1000 Teilen Eiswasser und 268 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 258 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 76,5 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der drei Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1), (17-3) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 464 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1350 Teilen Eiswasser und 269 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 259 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit
5 Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt. Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-2), (II-10) und (Gb-1) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch
10 Sprühtrocknung isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

20 Beispiel 823

15

25

a) 311 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 900 Teilen Eiswasser und 181 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 174 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem

Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

$$H_3C$$
 O
 OSO_3Na
 NaO_3S
 SO_3Na
 $(15-3)$

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 200 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-4) und 94 Teilen des gelben Monoazofarbstoffs der Formel (Ga-4),

die durch Diazotierung von 161 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure mit 77 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf eine Mischung aus 70,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 28 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

15

20

b) 406 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 260 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 250 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung wird die Diazosuspension zur Mischung der drei Monoazofarbstoffe (15-3), (17-4) und (Ga-4) aus a) gepumpt und unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt. Die nach beendeter Kupplungsreaktion

entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-23), (II-5) und (Gb-2) wird anschließend durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

10 Beispiel 824

5

15

20

Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 346 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung gibt man 79 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure hinzu und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von zwei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (17-3) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch 707 Teile des Monoazofarbstoffs gemäß Formel (15-3) in Form einer wässrigen Lösung zu und

stellt unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 ein. Die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70:20:10 -Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-23), (II-9) und (Gb-3) wird durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen im Vakuum isoliert. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

$$O_3SO$$
 O_3SO
 O_3S

10 Beispiel 825

5

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 825 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 60 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1150 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.
 Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingesteilt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 225 Teilen eines

gelben Farbstoffs der Formel (Gf-2) versetzt. Die so entstandene 69 : 16 : 15 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-3), (II-50) und (Gf-2) kann durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert werden.

5 Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 826

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen
 10 Disazofarbstoff der Formel (I-4)

in 70%-igem Anteil enthält und 30 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das 15 den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-12)

$$\begin{array}{c} 143 \\ \text{O} \\ \text{CH}_3 \\ \text{NaO}_3 \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{NaO}_3 \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{NaO}_3 \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{NaO}_3 \text{SO} \\ \text{O} \\ \text{O}$$

in ebenfalls 70%-igem Anteil enthält werden in 600 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine binäre Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

Beispiel 827

a) 341 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 173 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-2). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem
 Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 223 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-4), die durch Diazotierung von 119 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure mit 57 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf 79 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 433 Teile 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1250 Teilen Eiswasser und 240 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 230 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Lösung der Monoazofarbstoff-Mischung aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 76 : 24 - Mischung der beiden Disazofarbstoffe (I-5) und (II-51) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße binäre Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 828

5

10

15

20

25

Eine analog zur in Beispiel 827 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1021 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-23) und

335 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-5) wird mit 168 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ge-1)

versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 829

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-9) in 75%-igem Anteil enthält und 12

Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-3)

(Gf-3) CH₃
70%-igem Anteil enthält werden wie in Beisniel 820 beschri

NaO₃S

in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 820 beschrieben miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen sowie mit gegenüber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen.

10 Beispiel 830

15

Eine analog zur in Beispiel 825 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1012 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 290 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-52) wird mit 145 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ga-2) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die

resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 831

20

927 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 2700 Teilen
Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von
5 519 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 77 Teile 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt
zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei
Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-3), (17-5) und (Ga-5). Der angegebene
pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt
und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-25), (II-66) und (Gb-4) durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Beispiele 832 bis 1186

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) bzw. (I), (II) und (G) die jeweils in Form der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, graue bis tiefschwarze Färbungen.

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 820 oder 821

Verhältnis	(I):(II):(G)	63:19:18	68:20:12	64 : 20 : 16	67 : 20 : 13	70:20:10	65 : 18 : 17
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-2)	(Ga-3)	Nao ₃ SO ₃ Na Nao ₃ SO ₃ Na N HN N HN NH ₂ NH ₂	(Gb-2)	SO ₃ Na (3-d5)	SO ₂ Na HO N HO N HO N N N N N N N N N N N N N N
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(6-11)	(6-II)	(6-11)	(6-11)	(6-11)	(6-11)
Farbstoff nach allg. Formel (I)	•	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	-	832	833	834	835	836	837

															
Verhältnis	(I):(II):(G)	65 : 20 : 15	70:20:10	63:18:19	70 : 18 : 12	67:20:13	65:20:15	67:20:13	64:20:16	68:20:12	70:20:10	67:20:13	66:17:17	65:20:15	72:18:10
Farbstoff nach Formel (G)		HIN H HO CH ₃ OSC ₃ Na (3d-1)	(Ge-1)	(Gf-1)	SO ₃ Nel Na ₀ ₃ S (GF.4)	(Ga-1)	(Ga-2)	(Ga-3)	(Ga-6)	(Gb-2)	(Gb-3)	(GP-5)	(Gc-1)	(Gd-1)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(6-11)	(6-11)	(6-11)	(6-11)	(11-5)	(II-5)	(II-5)	(9-11)	(II-5)	(II-5)	(II-5)	(II-5)	(11-5)	(11-5)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(I-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)	(I-2)	(1-2)	(I-2)	(I-2)	(I-2)
Beispiel		838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851

ispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
852	(1-2)	(9-11)	(Gf-2)	64:18:18
853	(I-2)	(9-11)	(Gf-4)	68:20:12
854	(1-2)	(II-10)	(Ga-1)	70:18:12
855	(1-2)	(11-10)	(Ga-2)	65:15:20
856	(1-2)	(11-10)	(Gb-2)	67:20:13
857	(1-2)	(II-10)	(Ge-1)	72:18:10
858	(1-2)	(11-10)	(Gf-1)	65:15:20
859	(I-2)	(II-50)	Nao, so OCH, had s	67 : 18 : 15
860	(1-2)	(II-12)	(Ga-1)	69:19:12
861	(1-2)	(11-12)	(Ga-2)	67:15:18
862	(1-2)	(11-12)	(Gb-2)	68:18:14
863	(1-2)	(II-12)	(Ge-1)	73:17:10
864	(1-2)	(II-12)	(Gf-1)	67:16:17

			1	Γ		152			
Verhältnis	(I):(II):(G)	66:18:16	65:20:15	67:20:13	70:20:10	64:20:16	72:16:12	75:15:10	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		Nao ₃ SO H ₃ C CH ₃ Nao ₃ SO H ₃ C CH ₃ HO N=N SO ₃ Na	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-3)	NaQ,SG PEON A NaQ,S POON A NAG,S POON A NAG,
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-51)	(II-52)	(II-52)	(II-52)	2)	N=N N=N N N N N N N N N N N N N N N N N	(II-53)	(1-53)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)	(1-2)
Beispiel		865	998	298	898	698	028	871	872

					,	1:	53						
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	65:20:15	67:20:13	64:20:16	70:18:12	70:20:10	67:20:13	66:17:17	65:20:15	70:20:10	65:18:17	68:20:12
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Ga-2)	(Ga-3)	(Ga-6)	(Gb-2)	(Gb-3)	(GP-5)	(Gc-1)	(Gd-1)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Gf-4)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nao.sceN	(II-16)	(11-16)	(II-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(II-16)	(11-16)	(11-16)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884

					154				
Verhälfnis	(I):(II):(G)	66 : 18 : 16	70:18:12	67:18:15	68:20:12	70:18:12	70:20:10	65:18:17	67:20:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-3)	(Gb-3)	(Gc-3)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nao, Sc. OH, OS, Co.N.	(II-55)	(II-55)	NaO ₂ SO NaO ₃ SO NaO	(11-56)	(II-56)	(II-56)	NaO ₃ SO NaO
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		885	886	887	888	889	890	891	892

							155					
Verhältnis	(I):(II):(G)	72:17:11	70:20:10	66:17:17	68:20:12	70:18:12	70:20:10	65:17:18	67:20:13	72:16:12	70:20:10	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(81-19)	(11-19)	(6	Nac solution of the second of	(11-58)	(89-11)	(85-11)	NaO ₃ SO NaO	(II-21)	(II-21)	(II-21)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-2)	(I-2)	(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)
Beispiel		893	894	895	896	268	868	899	006	901	902	903

						156			
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	71:17:12	70:20:10	65:18:17	66 : 20 : 14	67:20:13	70:18:12	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		NaO ₂ SO _N NaO ₂ SO _N NaO ₃ SO _N	(II-61)	(II-61)	(II-61)	N=0,30 N+12 N+12 N+12 N+12 N+12 N+12 N+12 N+12	Nao, so Nao, s	(II-64)	(II-64)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		904	902	906	206	806	606	910	911

<u></u>						I	57					
Verhältnis	(I):(II):(G)	66:17:17	67:20:13	70:18:12	70:20:10	65:18:17	70 : 18 : 12	73:15:12	70:20:10	65:20:15	67:18:15	70 : 18 : 12
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(GF-1)	(Ga-1)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	,	(II-64)	OS ₂ OSHA NaO ₃ S NaO ₃ S	(11-65)	(9-11)	(11-65)	Nao _s oana Nao _s oana Nao _s oana Nao _s oana	(9-11)		(9-11)	(99-11)	(99-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-2)		(1-2)		(1-2)	(I-2)				(I-2)	(I-2)
Beispiel		912		914		916	917				921	922

			r				158			
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:15:18	65 : 20 : 15	66:22:12	66 : 23 : 11	63:20:17	68:22:10	66 : 21 : 13	68:20:12	69:20:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(99-11)	NaO ₃ SO OH NaO ₃ SO	(II-28)	(II-28)	(II-28)	Nao, So, Mary Na	NaO ₂ SO ₂ Na NaO ₂ SO ₂ Na NaO ₃ SO ₂ Na NaO ₃ SO ₂ Na NaO ₃ SO	(02-11)	(01-10)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)
Beispiel		923	924	925	926	927	928	929	930	931

				159			
Verhältnis	(I):(II):(G)	65:18:17	67:20:13	65:20:15	70:20:10	65:18:17	67:18:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ga-2)	(Ga-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	F
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(01-10)	So ₂ Na OH NaO ₃ So ₂ Na NaO ₃	NaO ₃ SO Na	(II-32)	(II-32)	Nao ₅ oon Nao ₅ oon
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		932	933	934	935	936	937

					160	
Verhältnis	(I):(II):(G)	67 : 18 : 15	66:17:17	72:18:10	67 : 18 : 15	70:15:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Ga-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		NaO ₅ OeN	(II-34)	(II-34)	Nao,500 O CH3 O Nao,5 O Nao,5 O Nao,5 O Nao,5 O Na Nai,2 O Nao,5 O Na Nai,2 O Nao,5 O Nao,5 O Na Nai,2 O Nai,2	Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao_soo Nao Nao Nao Nao Nao Nao Nao Nao Nao N
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		938	939	940	941	942

		161	
Verhältnis (I):(II):(G)	75:15:10	66:20:14	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)	(Ge-2)	(Gf-1)	(Gf-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	Nao _s So _s Na Net, Nao _s So _s Na Net, Nao _s So _s Na Naos	POSONA NEOSON NEOSON OSCOEN	O=\$ OSOMA WH. 1 NeO.50
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	943	944	945

			162	
Verhältnis	(I):(II):(G)	70 : 18 : 12	67 : 18 : 15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-3)	HIN COONA OSO3NA (Gc-4) SGO3NA	(Ga-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		HN N=N N N N N N N N N N N N N N N N N N	N=N N=N NH N OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO OSO O	ENLOSCOS, OEN OCS. OEN O
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		946	947	948

			103		,		
Verhältnis	(I):(II):(G)	66:22:12	65:20:15	67 : 22 : 11	63:20:17	60 : 25 : 15	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		OSO ₃ Na NaO ₃ SO NaO	SO ₂ Na SO ₃ Na NaO ₂ SO NaO ₂ SO NaO ₂ SO	(II-87)	(18-11)	NaO ₃ SO NaO	(88-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(I-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		949	950	951	952	953	954

				64	
Verhältnis	(I):(II):(G)	65:20:15	67 : 20 : 13	65:20:15	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-2)	(Gb-2)	(Ga-2)	(Ga-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		Nao,5 NHY	F NaO ₂ Na OH NaO ₂ SO ₂ Na OH NaO ₂ SO ₂ Na	HO NGO, SO, NA NGO, NA NGO, SO, NA NGO, SO	NaO ₂ SO Na
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(I-2)
Beispiel		955	956	957	958

						65									
Verhältnis	(I):(II):(G)	70 : 20 : 10	68:20:12	65:20:15	65:18:17	70:20:10	68:19:13	72:20:8	70:20:10	67:20:13	68:20:12	70:22:8	70:20:10	72:22:6	71:21:8
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-3)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Gf-1)	(Ge-2)	(Ga-2)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		Nao _s So _s Na N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N=N N	(II-12)	(11-16)	(11-19)	(11-65)	(01-10)	(11-10)	(II-12)	(99-11)	(II-87)	(05-11)	(II-51)	(11-55)	(II-50)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-23)	(I-23)	(1-23)	(1-23)	(1-23)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(9-1)
Beispiel		959	096	961	962	963	964	965	996	296	968	696	970	971	972

					<u>, </u>					16						-				
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:23:7	70:20:10	68:21:11	72:20:8	68:20:12	67:17:16	65:20:15	67:22:11	69:20:11	70:20:10	68:22:10	70:20:10	72:18:10	67:20:13	65:22:13	65:20:15	67:22:11	68:20:12	67:20:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gb-3)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Ga-3)	(Gf-4)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-2)	(Gf-4)	(Ga-1)	(Gf-3)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-55)	(6-11)	(11-10)	(II-53)	(99-11)	(II-28)	(II-32)	(II-75)	(82-11)	(6Z-II)	(II-40)	(6-11)	(9-11)	(11-12)	(II-16)	(11-65)) (02-11)	(II-34)	(6-11)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-6)	(I-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-25)
Beispiel		973	974	975	976	977	826		086	981	982	983	984		986	286	886	686	066	991

Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	70:20:10	66:17:17	68:18:14	67 : 22 : 11	65:20:15		70:20:10	67:20:13	68:22:10	68:20:12		65:20:15	66:18:16	70:20:10	67:22:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(G£2)	(2.5)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Gb-2)		(Gf-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(3-11)	(II-12)	(11-16)	(01-10)	(6-11)			(II-12)	(II-16)	(01-10)	(6-11)		(11-5)	(II-16)	(11-65)	(11-70)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-25)	(1-25)	(1-25)	(1-25)	Nao,so H ₃ C Nao,s	(1.28)	(97-1)	(1-26)	(1-26)	(1-26)	NaO ₃ SO OCH ₃ NAO ₃ SO NAO NA NA NA NA NA NA NA NA	NaO ₃ S SO ₃ Na (1-27)	(I-27)	(1-27)	(I-27)	(1-27)
Beispiel	•	992	993	994	995	966	001	766	966	666	1000	1001		1002	1003	1004	1005

						,	100					
Verhältnis	(I):(II):(G)	72:20:8	66:20:14	72:18:10	68:20:12	70:20:10	70:23:7	70:20:10	67:20:13	68:21:11	72:20:8	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-2)	(Gf-1)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(GF-1)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(6-11)	(1-5)	(II-12)	(11-16)	(11-70)	(11-10)	(II-12)	(99-11)	(II-87)	(II-51)	(11-55)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		Nao ₃ SO Nao ₃ Na	(1-11)	(1-11)	(-11)	(1-11)	Nao ₃ SO Nao ₃	(1-12)	(1-12)	(1-12)	Nao ₃ SO	(1-13)
Beispiel		1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016

		,			10				,				
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:20:10	69:20:11	70:20:10	68:20:12	72:20:8	68:20:12	68:17:15	66:20:14	69:20:11	70:18:12	70:20:10	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gf-1)	(Gb-3)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Ga-3)	(Gf-4)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Gc-4)	(Gf-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-50)	(11-51)	(6-11)	(II-10)		(99-11)	(II-28)	(II-32)	(1-75)	(87-11)	(62-11)	(II-82)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		Nao, so H ₂ CH ₃ OH NH NH NH NH CH ₃ OSC ₃ Na Nao, so Nao,	(1-14)	HN N N OSO,NA OSO,NA OSO,NA OSO,NA OSO,NA OSO,NA OSO,NA (1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(I-15)
Beispiel		1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028

							170						
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	70:20:10	70:20:10	66:20:14	67:17:16	75:17:8	70:20:10	70:18:12	67:20:13	72:18:10	68:20:12	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Gf-2)	(Ge-2)	(Ge-1)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(6-1)	(II-5)	(II-12)	(11-16)	(02-11)	(6-1)	(11-5)	(II-12)	(11-16)	(01-70)	(6-11)	(II-5)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		Scorina Nacional Septiments (1814)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	OSO, NA NH, N NH, N OSO, NA NHO, N NH, N NH, N NH, N NHO, N NHO, N NHO, N NH,	(1-17)	(-17)	(1-17)	(1-17)	SCONN NACOS	(1-18)
Beispiel		1029	1030	1031	1032		1034	1035			1038	1039	1040

Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(1)-(11)-(0)
(l-18)		(II-12)	(Ge-1)	72:18:10
(1-18)		(II-16)	(Gf-1)	65:20:15
(1-18)		(01-70)	(Ge-2)	70:20:10
F CI SO ₃ Na	OSOSINA	(6-11)	(Ga-1)	69:20:11
(1-19)		(II-5)	(Gb-2)	70:20:10
(1-19)		(II-12)	(Gf-1)	67:20:13
(1-19)		(II-52)	(Gf-4)	68:20:12
(1-19)		(11-16)	(Ga-2)	67:20:13
(1-19)		(9-11)	(Gf-3)	67:20:13
(1-19)		(01-70)	(Ge-1)	68:20:12
(1-19)		(II-34)	(Gd-2)	67:22:11
O. S. O. N. O. N. O. N. O. N. O.	OSO3Na	(6-1))	(Ge-2)	70:20:10
(1-20)		(9-11)	(Gf-1)	65:20:15
(1-20)		(11-12)	(Ga-1)	68:20:12

					·			172						
Verhältnis	(I):(II):(G)	69:20:11	68:22:10	66:20:14	67 : 20 :13	66:20:14	70:20:10	67:22:11	68:22:10	72:20:8	66:20:14	69:20:11	70:20:10	67:22:11
arbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ge-2)	(Ge-2)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(11-16)	(02-11)) (68-11)) (6-11)) (9-II)	(II-12)	(II-16)	(02-11)	(6-11)	(11-5)	(II-12)	(II-16)	(02-11)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-20)	(1-20)	(1-20)	POSO_NAME OF THE POSO_N	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	aN _C OSO N ₁ THN HO N HO N ₁ THN HO N HO N ₁ THN HO N HO N ₂ CEN OSO SO ₂ NO SO ₂ NO N ₃ THN HO N HO N ₄ NO N ₅ CEN OSO SO ₂ NO SO ₃ NO SO ₂ NO SO ₃ N	(1-22)	(I-22)	(I-22)	(1-22)
Beispiel		1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067

Vernaltnis (I):(II):(G)	65:20:15	
Farbstoff nach Formel (G) 	(Gd-1)	
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(11-39)	
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-22)	
Beispiel	1068	

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 820 oder 821

			111	1 / 1 1 1 1 1	
Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Vernairnis	
<u>-</u>		allg. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(G)	
1069		(6-11)	0,00	72:18:10	
			Neo.so		
			=z		
			(Ga-7) SO ₃ Na		
1070	(1-1)	(II-5)	N ENFOS	68:21:11	
			Nao ₃ so NH Nao ₃ so		
			(Ga-8)		
			eN ₂ OS	70.00.40	
1071	(1-1)	(II-12)		01 . 20 . 10	
			Nao _s so N HN N N		
			(6-59)		
			SO ₃ Na		

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(G)
1072	(1-1)	(II-16)	NaO ₃ SO NaO ₃ SO NaO ₃ SO NA	70 : 18 : 12
1073	(1-2)	(9-11)	(Ga-9)	72:17:11
1074	(1-2)	(11-78)	(Ga-7)	73:18:9
1075	(1-4)	(6-11)	(Ga-7)	72:18:10
1076	(1-4)	(11-5)	(Ga-8)	68:21:11
1077	(1-4)	(11-12)	(Ga-9)	70:20:10
1078	(1-4)	(11-16)	(Ga-10)	70:18:12
1079	(1-4)	(9-11)	(Ga-9)	72:17:11
1080	(1-4)	(11-78)	(Ga-7)	73:18:9
1081	(1-7)	(6-11)	(Ga-7)	72:18:10
1082	(2-1)	(1-5)	(Ga-8)	68:21:11
1083	(1-1)	(II-12)	(Ga-9)	70:20:10
1084	(1-1)	(11-16)	(Ga-10)	70:18:12
1085	(1-7)	(9-11)	(Ga-9)	72:17:11
1086	(1-7)	(11-78)	(Ga-7)	73:18:9

175

67:18:15 65:20:15 68:20:12 65:22:13 67:18:15 68:18:14 70:20:10 70:18:12 Verhältnis (I):(II):(G) Farbstoff nach allg. Formel (G) (Gd-1) (Ga-1) (Gb-2)(Gd-2) (Ge-1) (Gf-1) (Gf-2) (Gf-3) Farbstoff nach allg. Formel (II) (11-79) (11-50) (11-52)(11-51)(11-43)(11-10)(11-82)(11-28)Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 825 Beispiel | Farbstoff nach allg. Formel (I) (1-21)(1-17)(1-26)(1-23)(1-7) (1-3) (9<u>-</u>1) (1-2)1093 1094 1092 1089 1090 1088 1091 1087

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 826

Beispiel	Farbstoff nach allg.	Farbstoff nach allg.	Verhältnis
	Formel (I)	Formel (II)	(I):(II)
1095	(I-3)	(II-9)	70 : 30
1096	(I-3)	(II-5)	67 : 33
1097	(I-3)	(II-16)	70 : 30
1098	(I-3)	(II-19)	73:27
1099	(I-3)	(II-65)	72 : 28
1100	(I-3)	(II-6)	70:30
1101	(I-3)	(II-70)	75 : 25
1102	(I-3)	(II-34)	68:32
1103	(1-4)	(II-9)	67 : 33
1104	(I-4)	(II-5)	65 : 35
1105	(I-4)	(II-12)	75 : 25
1106	(l-4)	(II-53)	68:32
1107	(I-4)	(II-16)	70 : 30
1108	(I-4)	(II-19)	76 : 24
1109	(I-4)	(II-65)	73 : 27
1110	(I-4)	(11-6)	72 : 28
1111	(I-4)	(II-66)	77 : 23
1112	(l-4)	(11-70)	70 : 30
1113	(I-4)	(II-34)	70 : 30
1114	(I-4)	(11-87)	80 : 20
1115	(I-5)	(11-9)	70 : 30
1116	(I-5)	(II-5)	67 : 33
1117	(l-5)	(II-12)	72 : 28
1118	(I-5)	(II-53)	66 : 34
1119	(l-5)	(II-16)	68 : 32
1120	(1-5)	(II-19)	75 : 25
1121	(I-5)	(II-6)	73 : 27
1122	(I-5)	(II-66)	75 : 25
1123	(I-5)	(II-28)	72 : 28

Beispiel	Farbstoff nach alig.	Farbstoff nach allg.	Verhältnis
	Formel (I)	Formel (II)	(I):(II)
1124	(I-5)	(II-70)	70:30
1125	(I-5)	(II-32)	70:30
1126	(I-5)	(II-87)	75 : 25
1127	(I-12)	(II-16)	70:30
1128	(I-12)	(II-6)	75 : 25
1129	(I-12)	(II-70)	68 : 32
1130	(I-13)	(II-9)	75 : 25
1131	(I-13)	(II-5)	67 : 33
1132	(I-13)	(II-12)	72 : 28
1133	(I-13)	(II-53)	65 : 35
1134	(I-13)	(II-16)	68 : 32
1135	(I-13)	(II-19)	73 : 27
1136	(I-13)	(II-65)	70:30
1137	(I-13)	(11-6)	72 : 28
1138	(I-13)	(II-66)	75 : 25
1139	(I-13)	(II-70)	68 : 32
1140	(I-13)	(II-34)	70:30
1141	(I-13)	(II-87)	74 : 26
1142	(I-14)	(II-9)	72 : 28
1143	(I-14)	(II-5)	68 : 32
1144	(I-14)	(II-12)	70 : 30
1145	(I-14)	(II-53)	66 : 34
1146	(I-14)	(II-16)	70 : 30
1147	(I-14)	(II-19)	75 : 25
1148	(I-14)	(II-65)	72 : 28
1149	(I-14)	(II-6)	72 : 28
1150	(I-14)	(II-66)	74 : 26
1151	(I-14)	(II-70)	68:32
1152	(I-14)	(II-34)	72 : 28
1153	(I-14)	(II-87)	75 : 25

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 827

Beispiel	Farbstoff nach allg.	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis
	Formel (I)		(1):(11)
1154	(I-4)	(11-50)	70 : 30
1155	(I-5)	(II-55)	75 : 25
1156	(I-12)	(II-9)	73 : 27
1157	(I-12)	(II-5)	70 : 30
1158	(I-12)	(II-56)	72 : 28
1159	(I-12)	(II-21)	68 : 32
1160	(I-12)	(11-64)	70 : 30
1161	(I-12)	(11-28)	73 : 27
1162	(I-12)	(II-32)	72 : 28
1163	(I-12)	(II-88)	65 : 35
1164	(I-13)	(II-50)	75 : 25
1165	(I-14)	(II-55)	77 : 23

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 828

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach allg. Formel (G)		Verhältnis
				(I):(II):(G)
1166	(1-2)	(II-12)	(Gf-2)	64:20:16
1167	(1-2)	(II-61)	(Ga-1)	67:20:13
1168	(1-2)	(II-75)	(Gf-1)	62:22:16
1169	(1-23)	(11-56)	(Ge-1)	70:20:10
1170	(1-23)	(II-21)	(Ga-1)	65:22:13
1171	(1-23)	(II-64)	(Gb-2)	70:20:10
1172	(1-23)	(II-32)	(Gf-2)	67:18:15
1173	(1-23)	(11-88)	(Ga-2)	65:20:15
1174	(1-7)	(II-23)	(Ge-1)	70:22:8
1175	(1-7)	(9-11)	(Gb-2)	70:20:10
1176	(1-7)	(11-71)	(Gd-2)	67:20:13
1177	(1-7)	(06-11)	(Gf-1)	63:22:15
1178	(1-26)	(II-55)	(Gf-1)	65:20:15
1179	(1-27)	(11-10)	(Ga-1)	68:20:12
1180	(1-27)	(II-12)	(Gb-2)	70:20:10
1181	(1-27)	(II-61)	(Ge-1)	72:18:10
1182	(1-27)	(11-75)	(Gf-2)	66:20:14
1183	(1-15)	(II-40)	(Gf-3)	68:20:12

iff nach allg. Formel (G) Verhältnis	(I):(II):(G)	88 - 22 - 40	00 : 22 : 00	67 . 20 . 13	07: 07:	70 - 20 - 10	
(I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach allg. Formel (G) Verhältnis			(II-84) (GD-Z)		(II-36) (Ga-Z)		(81-78)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) F			(1-16)		(1-18)		I-20)
Beispiel			1184		1185		1186

Beispiel 1187

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 8 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2) in 75%-igem Anteil enthält, 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21) in 80%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Azofarbstoff der Formel (Ga-1) in 75%-igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

PCT/EP03/02836

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

20 Beispiel 1188

Eine analog Beispiel 2 hergestellte wässrige Lösung, der drei Farbstoffe (I-1), (II-2) und (III-1) im Verhältnis 65: 15: 10, wird mit 10 Teilen eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21) in 80%-igem Anteil enthält, versetzt und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

30 Beispiel 1189

25

35

Eine analog Beispiel 2 hergestellte wässrige Lösung, der drei Farbstoffe (I-1), (II-1) und (III-1) im Verhältnis 66: 17: 7, wird mit 10 Teilen eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Azofarbstoff der Formel (Ga-1) in 75%-igem Anteil enthält, versetzt und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

Weitere Farb	Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1187	gemäß Beispiel 118	37		
Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
1190	(I-1)	(II-1)	(III-21)	(Ga-1)	70:10:10:10
1191	(l-1)	(II-2)	(III-22)	NOS NOT	66:12:10:12
	·			Na.0,300 Na.	
1192	(1-1)	(9-11)	(III-23)	0,5	70:11:12:7
				Nao ₂ SO	
0077	2	(2)	(111-24)	o o o o o o o o o o o o o o o o o o o	68:8:10:14
1193	(i-l)	(1-1)	(11.54)	Need And Andread Andre	
1194	(1-1)	(II-24)	(III-27)	to the state of th	67:11:12:10
				(1-e)	

Formel (II) allg. Formel (III) (II-26) (III-21) (II-34) (III-29) (II-37) (III-24) (III-24) (III-26) (III-44) (III-26)	Fa	Farbstoff nach	4		lach	Verhältnis
(III-24) (III-26) (III-26) (III-26) (III-26) (III-26) (III-26) (III-26) (III-26) (III-27) (III-26)	allg. Fo	rmel (I)	ormel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
(III-24) (III-26)	(1-1)			(III-21)	Scyle HA C F	70:12:10:8
(III-26) Nao ₂ so (Ga-7) (H ₁ -26) Nao ₂ so (Ga-9)	(1-1)		(11-34)	(111-29)	So ₂ Na N=N HO NO CH ₃	
(II-45) (III-22) (III-22) (III-22) (III-22) (III-22) (III-22)	(1-1)		(II-37)	(III-24)	SO ₂ NO NH ₂ N NH ₂ N NH ₂ N SO ₂ NO S	70:10:10:10
(3a-6)	(1-1)		(II-44)	(III-26)	0,00 N-10 N-10 N-10 N-10 N-10 N-10 N-10 N-	64:13:10:13
	(I-1)		(11-45)	(III-22)	Z = Z (G-10)	60:15:10:15

Baicnial	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg, Formel (I)		allg. Formel (III)	Formel (G)	
1200	(1-1)	(II-46)	(III-26)		62:15:10:13
				Hao,soo of head of the head of	
				(GC-2)	
1201	(2-1)	(II-48)	(III-23)		69:13:10:8
22		,		Noso N. 4. N.	a a
			(10)	O O O NOS O O	70:10:10:10
1202	(1-2)	(II-5)	(III-27)	FAM 144 N (2-45)	

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1188

			Hone that	Farhstoff nach	Verhältnis
Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	raroston nacii		
•		allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (III)	
				72 2)	70.10.10
1203 (1-1)	(1-1)	(II-1)	(III-21)	(1-111)	
207					66.12.12.10
1204		(II-2)	(III-22)	(1-11)	
107				/111 40)	70.11.11.8
1205		(9-11)	(III-23)	(61-111)	
207		(:)			

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	alla, Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (III)	
4.008	(1-1)	(1-1)	(III-24)	(8-111-8)	68:10:10:12
1200	(-1)		(III-27)	(III-4)	65:11:12:12
1200	(1-1)		(III-21)	(III-10)	70:12:10:8
7000	(1-1)	(II.34)	(III-29)	(III-14)	70:11:8:11
1209	(1-1)	(.37)	(III-24)	(111-7)	70:10:10:10
1210	(1-1)	(11.61)	(96-111)	(-5)	65:13:10:12
1211	(1-1)	(11-44)	(20)	(6 111)	RO-15-10-15
1212	(1-1)	(II-45)	(III-22)	(111-2)	2.5.5.
1213	(1-1)	(II-46)	(III-26)	(9-111)	64:15:10:11
1214	(1-1)	(II-48)	(III-23)	(III-3)	66:12:10:12
1215	(-1)	(II-5)	(III-27)	(III-1)	70:10:10:10
2					

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1189

Weller					
Reisniel	Beisniel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
		allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
			(111-7)	(Ga-2)	67:10:11:12
1216	(1-1)	(11-11)			87.10.10.11
1217	(1-1)	(II-2)	(III-1)	(Ga-1)	01.12.10.11
			(67 110)	(0 0)	70-11-12-7
1218	(1-1)	(9-11)	(III-13)		
) !			0		67.8.10.15
1219	(1-1)	(II-7)	(8-111)		
! !			and the	(50.1)	67:11:12:10
1220	(1-1)	(II-24)	(==+ +)		
i !			(0)	(0 + 3)	69.12.10.9
1221	(1-1)	(11-26)	(III-10)	(c-lb)	

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
1222	(1-1)	(II-34)	(III-14)	(Gd-2)	67:11:10:12
1223	(1-1)	(II-37)	(111-7)	(Ga-7)	70:10:10:10
1224	(1-1)	(II-44)	(9-111)	(Ga-3)	65:13:10:12
1225	(1-1)	(II-45)	(III-2)	(Ga-6)	60:15:10:15
	(1-1)	(II-46)	(9-111)	(Gc-2)	62:15:10:13
	(I-2)	(11-48)	(III-3)	(Gp-3)	69:13:10:8
	(1-2)	(II-5)	(III-1)	(Gb-2)	70:10:10:10

Anwendungsbeispiel 1

2 Teile einer gemäß Beispiel 1 – 10, 449, 468 - 481, 820 bis 832, 1187 - 1189 erhaltenen Farbstoffmischung und 50 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form 5 einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbebades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-80°C) erhöht und diese Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware 10 zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wäßrigen Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel 15 kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis graue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 2

20

25

30

6 Teile einer gemäß Beispiel 1 – 10, , 449, 468 - 481, 820 bis 831, 1187 - 1189 erhaltenen Farbstoffmischung und 50 Teile Natriumchlorid werden in 998 Teilen Wasser gelöst und 7 Teile Natriumcarbonat, 2 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine tiefschwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 3

2 Teile einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

188

angegeben. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis graue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 4

4 Teile einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 7 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke graublaue bis schwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Anwendungsbeispiel 5

8 Teile einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 10 Teile Natriumcarbonat, 1,3 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses
Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine tiefschwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Ansprüche

1. Reaktivfarbstoffmischungen, die einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

5

10

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

$$\begin{array}{c|c}
D^{4} & OH \\
O & & \\
MO & O & \\
N & & \\
N & & \\
N & & \\
D^{3}
\end{array}$$
(II)

und optional einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

enthalten, in welchen bedeuten:

D¹, D², D³, D⁴ und D⁵ sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)

$$R^{\frac{1}{2}} + R^{2}$$
(1)

worin

5

10

15

20

25

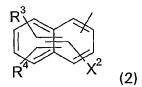
 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Z steht, wobei

Z $-CH = CH_2$, $-CH_2CH_2Z^1$ oder Hydroxy bedeutet, worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbareGruppe ist; oder

D¹, D², D³, D⁴ und D⁵ bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)



worin

 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X² eine der Bedeutungen von X¹ hat; oder

D¹, D², D³, D⁴ und D⁵ sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)

$$R^7 - N$$
 R^6
 R^5
 SO_3M

5 (3)

worin

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R¹ und R² haben;

 R^7 ist Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und

Z² ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)

15

10

worin

V Fluor oder Chlor bedeutet;

 $\mbox{U}^{1}, \mbox{ } \mbox{U}^{2}$ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

20 Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten

$$-N_{W-SO_2}^{R^8}$$
 $-N_{R^{10}}^{R^9}$ (8)

worin

 R^8 Wasserstoff oder (C_1-C_6) -Alkyl, Sulfo- (C_1-C_6) -Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

 R^9 und R^{10} haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^8 , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel – $(CH_2)_j$ - wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ – $(CH_2)_2$ -E- $(CH_2)_2$ -, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR¹¹ mit R¹¹ = $(C_1$ - C_6)-Alkyl ist;

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₈)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

 D^1 , D^2 , D^3 , D^4 und D^5 stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)

5

10

15

20

25

worin

R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist; R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

10

5

worin

R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

15

A ist eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)

20

worin

 R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro,

Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

A ist eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)

$$-(CR^{19}R^{20})_k$$
 (12)

5

worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und $R^{19} \text{ und } R^{20} \text{ unabhängig voneinander Wasserstoff, } (C_1-C_4)-Alkyl, \\ (C_1-C_4)-Alkoxy, \ Hydroxy, \ Cyano, \ Amido, \ Halogen \ oder \ Aryl$

10

X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat; und

sind; und

R^o für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (13)

15

$$\begin{array}{c}
0\\
\\
R^{21}
\end{array}$$
(13)

bedeutet, worin;

20

 R^{21} (C₁-C₆)-Alkyl, Sulfo-(C₁-C₆)-Alkyl, Carboxy-(C₁-C₆)-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist; und

b, f, v unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; und

25

R*, R** unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (14)

30

sind;

T für Hydroxy oder $\mathrm{NH_2}$ steht, wobei für T gleich $\mathrm{NH_2}$ v für 0 steht und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls

bedeutet, wobei die Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen
Formel (I-a)

worin R¹, R² und R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X¹ und X¹ für eine Gruppe der Formel – SO₂Z stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist und Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R^{*}, R^{**} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, ausgenommen sind

und
 die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) – (III) mindestens eine faserreaktive
 Gruppe der Formel -SO₂-Z oder -Z² enthalten.

Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere
 Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel
 (I),

$$D^1 - N = N$$
 $O = N$
 $O = N$

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

5

und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

10

$$\begin{bmatrix}
O & S & V & V & V & V \\
O & S & O & V & V & V \\
MO & O & D & V & V & V & V
\end{bmatrix}$$
(III)

15

20

enthalten, in welchen D^1 , D^2 , D^3 , D^4 , D^5 , T, R^o , R^* , R^{**} , b, f, v, und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

3. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^1 - N = N$$
 $O = N$
 $O = N$

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

5

und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III-a)

$$\begin{array}{c|c}
D^{5} & OH \\
O & S \\
MO & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N \\
N & N \\
N & O \\
N & OM
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & O \\
N & OM
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & OM$$

- enthalten, in welchen D¹, D², D³, D⁴, D⁵, R°, R*, R**, f und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.
- Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen
 und definierten allgemeinen Formel (I),

D1 - N = N
$$\rightarrow$$
 O \rightarrow O

(l)

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-a)

5

enthalten, worin

D¹, D², D³, D⁴, R* und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

10 5. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^{1} - N = N$$

$$O = S$$

$$MO O$$

$$O O$$

15

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-b)

enthalten, worin

5

10

15

R^{21b}, R^{22b} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, D¹, D², D³, D⁴ und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, wobei in der allgemeinen Formel (I) die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-a)

ausgenommen sind, worin R^1 , R^2 und $R^{1\prime}$, $R^{2\prime}$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X^1 und $X^{1\prime}$ für eine Gruppe der Formel – SO_2 Z stehen, wobei Z wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist.

 Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (15) und/oder einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (16) mit jeweils 0.5 bis 6 Gew.-%,

$$MO_3S$$
 NH_2
 NH_2
 NH_2
 NH_3
 NH_4
 NH_2
 NH_4
 NH_5
 NH_6
 NH_6
 NH_6
 NH_6
 NH_7
 NH_8
 NH_8
 NH_8
 NH_9
 NH_9

wobei D² und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

7. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (17) bis (18), jeweils in einer Menge von 0 - 10 Gew.-%,

wobei M, R*, R** und D³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

(Gd)

Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis
 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen den nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (Ga)– (Gf) entsprechenden Farbstoff als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponente enthalten

(Gc)

$$R^{39}$$
 N
 N
 R^{38}
 R^{38}

5

worin

D⁶, D⁷, D⁸, D⁹, D¹⁰ eine der Bedeutungen von D¹, D², D³, D⁴ oder D⁵ besitzen,

wobei D⁶, wenn R³¹ nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4)

oder (5) steht, sowie D⁷ oder D⁸ und D¹⁰ mindestens eine faserreaktive

Gruppe der Formel – SO₂Z oder Z² enthalten;

R³¹ Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4-1) oder (5-1) steht,

$$V^{1}$$
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{1}
 V^{21}
 V

15

worin

V¹ Fluor oder Chlor bedeutet;

U¹¹, U²¹ unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind;

und

 Q^{11} , Q^{21} unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C_1-C_6) -Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C_1-C_6) -Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7-1) oder (8-1) bedeuten

$$-N_{W^{1}-SO_{2}Z}^{R^{81}} -N_{R^{100}}^{R^{91}}$$
(7-1) (8-1)

worin

10

5

 R^{B1} Wasserstoff oder (C_1 - C_6)-Alkyl, Sulfo-(C_1 - C_6)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

15

 R^{91} und R^{100} haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^{81} , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel – $(CH_2)_j$ - wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ – $(CH_2)_2$ -E- $(CH_2)_2$ -, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR¹¹ mit R¹¹ = $(C_1$ - C_6)-Alkyl ist;

20

W¹ ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₆)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

30

25

Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat,

R³² Wasserstoff oder Sulfomethyl ist,

R³³ Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C₁- bis C₄-Alkyl ist,

R³⁴ Wasserstoff oder Methyl ist,

R³⁵ Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

5 R³⁶ Methyl, Ethyl oder ß-Sulfoethyl ist,

R³⁷ Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C₁- bis C₄-Alkyl ist,

R³⁸ Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

R³⁹ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

m 0 oder 1 ist,

10 n 1, 2 oder 3 ist,

15

20

25

Z³ eine der Bedeutungen von Z² hat, und

M und Z eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

$$X^{1}$$
 R^{2}
 $N = N$
 $N = N$
 R^{2}
 $N = N$
 R^{2}

worin R^1 , R^2 und $R^{1'}$, $R^{2'}$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X^1 und $X^{1'}$ für eine Gruppe der Formel $-SO_2Z$ stehen, wobei Z wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R^* , R^{**} unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C_1 - C_4)-Alkyl bedeuten und Farbstoffen der allgemeinen Formel (Gb), worin R^{32} für Wasserstoff steht, ausgenommen sind.

9. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Z Vinyl, ß-Chlorethyl oder ß-Sulfatoethyl bedeutet.

- 10. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino oder N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino bedeuten.
- 10 11. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b)

$$ZO_2S$$
 R^{103}
 OH
 NH_2
 R^{102}
 R^{103}
 R^{104}
 R^{104}
 R^{105}
 R^{105}
 R^{105}
 R^{105}
 R^{105}

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

5

15

20

wobei, für den Fall, dass R* Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl bedeutet, in der allgemeinen Formel (I-b) R^{101} und R^{102} unabhängig voneinander für

Wasserstoff oder Sulfo, wenn R¹⁰³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R¹⁰⁴ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, oder R¹⁰³ und R¹⁰⁴ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R¹⁰¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R¹⁰² für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, des weiteren stehen in der allgemeinen Formel (I-b) R¹⁰¹ bis R¹⁰⁴ bevorzugt unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy oder Halogen. In Formel (II-c) stehen R¹⁰⁵ bis R¹⁰⁸ unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen, R* hat eine der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen und Z steht in Formel (I-b) und (II-c) für Vinyl oder ß-Sulfatoethyl.

12. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 2, 3, 4, 6, 7 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

5

10

15

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (III-b)

enthalten sind, worin M, Z und R^0 wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind und R^{101} bis R^{110} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen.

10

5

- Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 11 oder 12, enthaltend zusätzlich einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf).
- 15 14. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

$$ZO_2S$$
 R^{103}
 OH
 NH_2
 R^{101}
 R^{102}
 R^{102}
 R^{102}
 R^{103}
 R^{104}
 R^{102}
 R^{104}
 R^{105}
 R^{105}

20

mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (III-c)

5

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf)

- enthalten sind, worin M, Z, R* und f wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, R¹⁰¹ bis R¹⁰⁸ und R²⁰¹ und R²⁰² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen und D⁶ bis D¹⁰, R³¹ bis R³⁹, m, n und Z³ wie in Anspruch 8 angegeben definiert sind.
- 15. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 25 bis 99 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (II) in einem Anteil von 1 bis 75 Gew.-%.

16. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 2, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II) und (III) unabhängig voneinander jeweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

5

17. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II) und (G) unabhängig voneinander jeweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

10

18. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II), (III) und (G) unabhängig voneinander jeweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

15

19. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass die Einzelfarbstoffe der Formeln (I), (II) und gegebenenfalls (III) und (G) im vorgegebenen Verhältnis entweder in fester Form mechanisch miteinander vermischt werden oder in Form der wässrigen Lösungen gemischt werden.

20

25

20. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, für den Fall dass D¹, D⁴ und ggf. D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) gleiche Bedeutung besitzen (D¹ = D⁴ = D⁵), dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der allgemeinen Formel (19)

$$D^1 - NH_2$$
 (19),

30

worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15), einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (17) und ggf. einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20)

10

15

20

25

$$\begin{array}{c|c}
T & R^0 \\
N & N \\
MO & O \\
\end{array}$$
(20)

worin T, R⁰, M, f und v wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, umsetzt.

5 21. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1-18, für den Fall, dass die Gruppen D² und D³ sowie D¹, D⁴ und ggf. D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) gleiche Bedeutung besitzen (D² = D³ und D¹ = D⁴ = D⁵), dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der allgemeinen Formel (21),

$$D^2 - NH_2$$
 (21),

worin D² wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22) und (23)

$$MO_3S$$
 SO_3M
 O
 N
 R^*
 R^*
 R^*

worin M, R* und R** wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, in erster Stufe kuppelt, die erhaltene Reaktionsmischung ggf. mit einer weiteren Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) versetzt und anschließend ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und mit der erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie ggf. der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt.

22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, für den Fall, dass die Gruppen D¹ bis D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) gleiche Bedeutung

- besitzen ($D^1 = D^2 = D^3 = D^4 = D^5$), dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung mit festgelegtem Verhältnis der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22), (23) und ggf. (20) in erster Stufe zu einer Mischung der
- Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie ggf. der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt, und daran anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweitkupplung zur Mischung der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) durchgeführt wird.
- 10 23. Wässrige Flüssigpräparation, enthaltend eine Farbstoffmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 mit einem Gesamtfarbstoffgehalt von 5 50 Gew.-%.
- 24. Verwendung von Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 zum Färben von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermonal Application No

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09B67/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO9B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1 - 24WO 00 06652 A (CIBA SC HOLDING AG ; TZIKAS Υ ATHANASSIOS (CH); KLIER HERBERT (DE))
10 February 2000 (2000-02-10) page 11, line 5 -page 14, line 2; example 1 X 124 1-24 Υ DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1990-005299 XP002246245 & JP 01 289868 A (KIWA KAGAKU KOGYO K), 21 November 1989 (1989-11-21) 1 abstract X 1 - 24EP 0 600 322 A (HOECHST AG) 8 June 1994 (1994-06-08) the whole document

Further documents are listed in the continuation of box C.	X Palent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	Involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 July 2003	14/07/2003
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Palent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016	Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermitonal Application No PCT/EP 03/02836

		PC1/EP U3/U2830
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	EP 0 731 145 A (HOECHST AG) 11 September 1996 (1996-09-11) the whole document	1-24
A	EP 0 976 794 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2 February 2000 (2000-02-02) the whole document	1-24
A	EP 0 976 792 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2 February 2000 (2000-02-02) the whole document	1-24
P,A	WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document	1-24

INSTRNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intermonal Application No
PCT/EP 03/02836

						r 03/02836
	atent document I in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO	0006652	A	10-02-2000	AU WO EP JP US	4911099 A 0006652 A2 1137716 A2 2002521548 T 6537332 B1	21-02-2000 10-02-2000 04-10-2001 16-07-2002 25-03-2003
JP	1289868	A	21-11-1989	JP JP	1936860 C 6062874 B	09-06-1995 17-08-1994
EP	0600322	A	08-06-1994	BR CN CZ DE EP JP TR US	9304856 A 1099052 A 9302542 A3 59309975 D1 0600322 A2 6263997 A 27428 A 5445654 A	31-05-1994 22-02-1995 15-06-1994 20-04-2000 08-06-1994 20-09-1994 21-04-1995 29-08-1995
EP	0731145	A	11-09-1996	DE DE EP ES JP TR US	19508156 A1 59607385 D1 0731145 A2 2161930 T3 8253697 A 960868 A2 5690698 A	12-09-1996 06-09-2001 11-09-1996 16-12-2001 01-10-1996 21-10-1997
EP	0976794	A	02-02-2000	DE BR CA CV DE DE DE DE EP EP EP P L	4405358 A1 9500672 A 2142742 A1 1114664 A 9500440 A3 59508235 D1 59509231 D1 59509249 D1 59509250 D1 59509326 D1 59509671 D1 59509763 D1 0668328 A2 0971002 A1 0978543 A1 0978544 A1 0978544 A1 0964034 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1	24-08-1995 24-10-1995 20-08-1995 10-01-1996 15-11-1995 08-06-2000 07-06-2001 13-06-2001 13-06-2001 12-07-2001 08-11-2001 29-11-2001 23-08-1995 12-01-2000 09-02-2000 09-02-2000 09-02-2000 09-02-2000 01-12-1999 05-01-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995
EP	0976792	A	02-02-2000	AT BR DE DE EP ES JP PT TR	225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3 2000086924 A 976792 T 9901778 A2	15-10-2002 09-05-2000 14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000 16-04-2003 28-03-2000 31-01-2003 21-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intermonal Application No PCT/EP 03/02836

	Intorma	tion on patent family me	mpers		PCT/EP	03/02836
Patent document cited in search report		Publication date	<u>-</u> -	Patent family member(s)		Publication date
EP 0976792	Α		TW	466263	3 B	01-12-2001
WO 02098988	Α	12-12-2002	MO	02098988	3 A2	12-12-2002



onales Aktenzeichen PCT/EP 03/02836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09B67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ C09B$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

16.1	D. J. M. 1957, 115 J. M. 1957, 115 J. M. J	Data Anamaria Na
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	WO OO O6652 A (CIBA SC HOLDING AG ;TZIKAS ATHANASSIOS (CH); KLIER HERBERT (DE))	1-24
χ	10. Februar 2000 (2000-02-10) Seite 11, Zeile 5 -Seite 14, Zeile 2;	1
۸	Beispiel 124	1
Υ	DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1990-005299 XP002246245 & JP 01 289868 A (KIWA KAGAKU KOGYO K), 21. November 1989 (1989-11-21)	1-24
Х	Zusammenfassung	1
Υ	EP 0 600 322 A (HOECHST AG) 8. Juni 1994 (1994-06-08) das ganze Dokument	1-24

Υ	EP 0 600 322 A (HOECHST AG) 8. Juni 1994 (1994-06-08) das ganze Dokument		1-24
		-/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber n "E" ålteres Anmel "L" Veröffe scheln ander soll oc ausge "O" Veröffe eine B "P" Veröffe dem b	ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	To Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist Theorie angegeben ist To Veröffentlichung von besonderer Bedet kann allein aufgrund dieser Veröffentlicher fätigkeit beruhend betre To Veröffentlichung von besonderer Bedet kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichung mit Veröffentlichung für einen Fachmann To Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Re	t worden ist und mit der rzum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden tung; die beanspruchte Erfindung teit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
2	. Juli 2003	14/07/2003	
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (431–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Dauksch, H	
Formblatt PCT/I	SA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intermonales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02836

		/EP 03/02836
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kalegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Te	ile Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 731 145 A (HOECHST AG) 11. September 1996 (1996-09-11) das ganze Dokument	1-24
A	EP 0 976 794 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2. Februar 2000 (2000-02-02) das ganze Dokument	1-24
A	EP 0 976 792 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2. Februar 2000 (2000-02-02) das ganze Dokument	1-24
P,A	WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) das ganze Dokument	1-24

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interponales Aktenzeichen PCT/EP 03/02836

					1 03/02830
	erchenbericht Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 00	06652 A	10-02-2000	AU WO EP JP US	4911099 A 0006652 A2 1137716 A2 2002521548 T 6537332 B1	21-02-2000 10-02-2000 04-10-2001 16-07-2002 25-03-2003
JP 12	89868 A	21-11-1989	JP JP	1936860 C 6062874 B	09-06-1995 17-08-1994
EP 06	00322 A	08-06-1994	BR CN CZ DE EP JP TR US	9304856 A 1099052 A 9302542 A3 59309975 D1 0600322 A2 6263997 A 27428 A 5445654 A	31-05-1994 22-02-1995 15-06-1994 20-04-2000 08-06-1994 20-09-1994 21-04-1995 29-08-1995
EP 07	31145 A	11-09-1996	DE DE EP ES JP TR US	19508156 A1 59607385 D1 0731145 A2 2161930 T3 8253697 A 960868 A2 5690698 A	12-09-1996 06-09-2001 11-09-1996 16-12-2001 01-10-1996 21-10-1997
EP 09	76794 A	02-02-2000	DE BR CA CN CZ DE DE DE DE EP	4405358 A1 9500672 A 2142742 A1 1114664 A 9500440 A3 59508235 D1 59509231 D1 59509249 D1 59509250 D1 59509326 D1 59509763 D1 0668328 A2 0971002 A1 0978543 A1 0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1	24-08-1995 24-10-1995 20-08-1995 10-01-1996 15-11-1995 08-06-2000 07-06-2001 13-06-2001 13-06-2001 12-07-2001 08-11-2001 29-11-2001 23-08-1995 12-01-2000 09-02-2000 09-02-2000 09-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995
EP 09	76792 A	02-02-2000	AT BR DE DE EP ES JP PT TR	225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3 2000086924 A 976792 T 9901778 A2	15-10-2002 09-05-2000 14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000 16-04-2003 28-03-2000 31-01-2003 21-09-2001
Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1:	992)			

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

bnales Aktenzeichen PCT/EP 03/02836

FP	0976792	1		TW	466263 B		01-12-2001
			10.10.0000				12 12 2002
WO	02098988	A	12-12-2002	WO	02098988 A	2 	12-12-2002